

**Universidade Federal de Santa Catarina  
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas  
Curso de Pós-Graduação em Química**

**OTIMIZAÇÃO DE TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS DE REDISSOLUÇÃO PARA  
DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS DE  
AMBIENTES COSTEIROS DE SANTA CATARINA**

**Ligia Catarina Mello**

**Tese apresentada no Curso de Pós-Graduação  
em Química da Universidade Federal de Santa  
Catarina como requisito parcial à obtenção do  
Título de Doutor em Química.**

**Área de Concentração: Química Analítica**

**Orientador: Prof. Dr. Dilson Roque Zanette**

**Florianópolis**

**2003**

**OTIMIZAÇÃO DE TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS DE REDISSOLUÇÃO PARA  
DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS DE  
AMBIENTES COSTEIROS DE SANTA CATARINA**

**LIGIA CATARINA MELLO**

**Esta tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros  
da banca examinadora**

**Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera  
Coordenador da Pós-Graduação  
QMC – UFSC**

**BANCA EXAMINADORA:**

**Prof. Dr. Dilson Roque Zanette  
Orientador  
QMC - UFSC**

**Profa. Dra. Sílvia H. Pires Serrano  
Relatora  
Instituto de Química - USP**

**Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho  
Dep. de Química – UFSCar**

**Prof. Dr. Luiz A. dos Santos Madureira  
QMC –UFSC**

**Profa. Dra. Iolanda da Cruz Vieira  
QMC – UFSC**

**Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère  
QMC - UFSC**

**Universidade Federal de Santa Catarina  
Junho de 2003**

*A minha família, em especial minha  
mãe e meu filho.*

## **AGRADECIMENTOS**

- *A Deus, pela proteção.*
- *Agradeço ao Prof. Dilson pela orientação e pelo bom exemplo como pesquisador.*
- *À Direção, professores e funcionários do Colégio de Aplicação pela oportunidade e incentivo.*
- *À Profa. Maria Lúcia Campos, pela colaboração na fase inicial do trabalho.*
- *Aos professores e funcionários da Pós-Graduação em Química.*
- *Aos colegas do Grupo de Estudos em Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos, Gepeea, pelo bom ambiente de trabalho.*
- *Aos colegas do Laboratório do Prof. Adilson Curtius, pela colaboração na etapa de validação das técnicas.*
- *À colega Byung, pelo auxílio nas análises estatísticas multivariadas.*
- *Aos funcionários Adilson e Maria de Lourdes, da Epagri, que auxiliaram na confecção dos mapas com os pontos de amostragem.*
- *À minha família, agradeço o apoio e compreensão.*

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>5</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>16</b>
<b>LISTA DE ABREVIACÕES E UNIDADES.....</b>	<b>18</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>20</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>22</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>24</b>
1.1. Toxicidade dos metais.....	25
1.2. Pré-tratamento das amostras.....	28
1.2.1. Amostragem.....	28
1.2.2. Digestão da matéria orgânica.....	29
1.3. Técnicas voltamétricas .....	31
1.3.1. Eletrodos de trabalho.....	33
1.3.2. Voltametria de Redissolução Anódica (ASV).....	35
1.3.3. Voltametria de Redissolução Catódica Adsorptiva (ACSV).....	36
1.4. Interferentes em análises por redissolução eletroquímica.....	37
1.5. Aplicações das técnicas de redissolução.....	40
1.6. Validação das Metodologias.....	41
1.7. Tratamento estatístico.....	42
<b>2. PROPOSTA DE TRABALHO.....</b>	<b>45</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>46</b>
3.1. Instrumentação.....	46
3.1.1. Sistema voltamétrico.....	46
3.1.2. Digestor ultravioleta.....	47
3.1.3. Análises por fluorescência.....	49
3.1.4. Medições de pH.....	49
3.1.5. Medições de condutividade.....	49

3.2. Reagentes.....	49
3.3. Metodologia.....	50
3.3.1. Cálculo da Salinidade Prática.....	50
3.3.2. Protocolo de limpeza dos recipientes de coleta.....	51
3.3.3. Localização dos pontos de amostragem.....	52
3.3.4. Digestão da matéria orgânica por irradiação UV.....	52
3.3.5.Otimização das técnicas de redissolução: análises por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV) utilizando Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE).....	54
3.3.5.1. Obtenção de parâmetros para análises de chumbo(II).....	55
3.3.5.2. Obtenção de parâmetros para análises de zinco(II).....	56
3.3.6. Otimização de parâmetros para detecção de cobre(II) por Voltametria de Redissolução Catódica Adsorptiva de Pulso Diferencial (DPACSV), com Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE).....	57
3.3.7. Procedimentos para determinação de íons $Pb^{2+}$ por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso diferencial (DPASV), com Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) depositado <i>in situ</i> .....	58
3.3.8. Procedimentos para determinação de chumbo(II) por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), com Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) depositado <i>ex situ</i> .....	59
3.3.8.1. Formação do filme de mercúrio depositado <i>ex situ</i> .....	59
3.3.8.2. Parâmetros eletroanalíticos utilizados nas análises com Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) depositado <i>ex situ</i> .....	60
3.3.9. Parâmetros para determinação de zinco(II) por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), com eletrodo de filme de mercúrio (MFE) depositado <i>ex situ</i> .....	61
3.3.10. Eliminação de interferências em análises de cádmio(II) em amostras sintéticas, utilizando a técnica de Voltametria de Redissolução anódica de Pulso	

diferencial (DPASV), com Eletrodo de filme de Mercúrio (MFE) depositado <i>ex situ</i> .....	62
3.4. Determinação dos limites de detecção.....	62
3.5. Validação das metodologias.....	63
3.5.1. Análise de água do mar costeira certificada.....	63
3.5.2. Aplicação da técnica de enriquecimento e recuperação.....	64
3.6. Primeira etapa de amostragem: avaliação de $Pb^{2+}$ e $Zn^{2+}$ por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso diferencial (DPASV), com Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE).....	64
3.7. Segunda etapa de amostragem: análises de $Pb^{2+}$ em amostras de água costeira da Baía Sul, Ilha de Santa Catarina, por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), com Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) depositado <i>ex situ</i> .....	65
3.8. Terceira etapa de amostragem: análises de $Pb^{2+}$ , $Zn^{2+}$ e $Cu^{2+}$ em amostras de água costeira da Baía Sul, Ilha de Santa Catarina utilizando Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV) e Voltametria de Redissolução Catódica Adsorviva de Pulso Diferencial (DPACSV).....	66
3.9. Especificação de cobre(II).....	67
3.10. Tratamento estatístico dos resultados obtidos na terceira amostragem.....	67
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>68</b>
4.1. Otimização do digestor de ultravioleta.....	68
4.2. Detecção de Pb(II) e Zn(II) através da Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV) com Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE).....	73
4.2.1. Determinação de Pb(II).....	73
4.2.2. Determinação de Zn(II).....	76
4.2.3. Otimização da concentração de 8-hidroxiquinoleína para detecção de cobre(II).....	77

4.3. Análises de íons Pb(II) utilizando ASV e Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) depositado <i>in situ</i> .....	81
4.4. Parâmetros eletroanalíticos para análises por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), com eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) depositado <i>ex situ</i> .....	84
4.4.1. Análises de chumbo(II).....	84
4.4.2. Avaliação de Pb <sup>2+</sup> em amostras sintéticas armazenadas em frascos de polietileno.....	86
4.5. Análise de Pb <sup>2+</sup> por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV) com MFE depositado <i>ex situ</i> e por Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).....	87
4.6. Análises de zinco(II) .....	87
4.7. Análises de cádmio(II) .....	90
4.8. Parâmetros eletroquímicos resultantes das otimizações para análises dos íons de metais cobre, chumbo e zinco.....	91
4.9. Resultados das determinações dos Limites de Detecção.....	91
4.10. Análise de água do mar costeira certificada.....	92
4.11. Aplicação da técnica de enriquecimento e recuperação.....	93
4.12. Primeira etapa de amostragem: avaliação de Pb <sup>2+</sup> e Zn <sup>2+</sup> em amostras de água da Baía de Babitonga utilizando Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), com Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE).....	95
4.13. Segunda etapa de amostragem: avaliação de Pb <sup>2+</sup> em amostras da Baía Sul, por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso diferencial (DPASV), com Eletrodo de Filme de Mercúrio(MFE) depositado <i>ex situ</i> .....	97
4.14. Terceira etapa de amostragem: determinação da concentração de Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> e Cu <sup>2+</sup> utilizando Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV) e Voltametria de Redissolução Catódica Adsorptiva de Pulso Diferencial (DPACSV).....	99
4.15. Especificação de íons cobre(II).....	102



4.16. Tratamento estatístico aplicado aos resultados obtidos na terceira etapa de amostragem.....	103
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>106</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>109</b>
<b>7. ANEXOS.....</b>	<b>119</b>

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1** - Esquema de especiação de metais traço no ambiente marinho<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>: Adaptado de FLORENCE, T. Mark; BATLEY, G.E. ....27

**Figura 2** – Eletrodo de disco rotatório, com substrato de carbono vítreo, para análises com Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE). *Adaptada de* 35.....47

**Figura 3** – Digestor ultravioleta, construído e otimizado para a fotodemposição da matéria orgânica.....48

**Figura 4** – (A): Fórmula estrutural do ligante 8-hidroxiquinoleína; (B): fórmula do complexo 8-hidroxiquinolinato. *Adaptada de* 12.....57

**Figura 5** – Espectros de emissão obtidos para a degradação de amostra sintética de AH 8 mgC L<sup>-1</sup>, antes e após diferentes intervalos de irradiação. O sinal inicialmente obtido em 441 nm foi tomado como 100 % de amostra, sendo empregados os seguintes parâmetros:  $\lambda_{exc}$  = 313 nm; varreduras de 330 a 600 nm; fenda de excitação de 10 nm e fenda de emissão de 2,5 nm.....68

**Figura 6** – Porcentagem de concentração relativa e intensidade de fluorescência, em unidades arbitrárias, expressa como porcentagem do sinal inicial em função do tempo de irradiação. Amostras sintéticas de ácido húmico (AH), irradiadas em triplicata com as concentrações expressas em mgC L<sup>-1</sup>: (a) 4; (b) 6; (c) 8; (d) 12. O sinal inicial de fluorescência foi tomado em 441 nm. Os demais parâmetros empregados foram:  $\lambda_{exc}$  = 313 nm; varreduras de 330 a 600 nm; fenda de excitação de 10 nm e fenda de emissão de 2,5 nm.....69

**Figura 7** - Curva analítica para diferentes concentrações de ácido húmico. Intensidade de fluorescência de emissão em 441 nm (unidades arbitrárias). Os espectros de emissão foram obtidos com:  $\lambda_{exc}$  = 313 nm, varreduras de 330 a 600 nm, fenda de excitação de 10 nm e fenda de emissão de 2,5 nm. ....70

**Figura 8** – Concentração relativa em função do tempo de irradiação para amostra de ácido húmico 8 mgC L<sup>-1</sup>, preparada em meio salino (salinidade equivalente a 34,2 ‰). A irradiação das soluções foi realizada em triplicata, sendo adotados os

seguintes parâmetros: sinal inicial de fluorescência fixado em 441 nm;  $\lambda_{\text{exc}} = 313$  nm; varreduras de 330 a 600 nm; fenda de excitação de 10 nm e fenda de emissão de 2,5 nm.....71

**Figura 9** – Intensidade de fluorescência para amostras de AH 8mgC L<sup>-1</sup> irradiadas em triplicata: uma alíquota foi mantida como controle (b) e às demais foi adicionado 10 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (a) e uma corrente de N<sub>2</sub> (c). O sinal inicial de fluorescência foi mantido em 441 nm. Os demais parâmetros analíticos foram fixados em:  $\lambda_{\text{exc}} = 313$  nm; varreduras de 330 a 600 nm; fenda de excitação de 10 nm e fenda de emissão de 2,5 nm.....72

**Figura 10** – Efeito do tempo de pré-concentração sobre a corrente, utilizando-se DPASV e HMDE. Parâmetros voltamétricos: potencial de pré-concentração de -750 mV, velocidade de varredura igual a 20 mV s<sup>-1</sup>, altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio igual a 30 s e varreduras na faixa de -750 a -250 mV. Foram avaliadas amostras sintéticas de NaNO<sub>3</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> (pH 2,0) enriquecidas com íons Pb<sup>2+</sup>, nas concentrações: (a) 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup> e (b) 10<sup>-10</sup> mol L<sup>-1</sup>, respectivamente.....74

**Figura 11** - Efeito do potencial de pré-concentração sobre a corrente em amostra sintética contendo HNO<sub>3</sub> (pH 2,0), enriquecida com 5,0 nmol L<sup>-1</sup> de íons Pb<sup>2+</sup>. Utilizou-se DPASV e HMDE e os seguintes parâmetros voltamétricos: tempo de pré-concentração de 5 minutos, velocidade de varredura igual a 20 mV s<sup>-1</sup>, altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio igual a 30 s e varreduras de potencial compreendidas entre -750 e -250 mV..... 75

**Figura 12** – (A) Efeito do tempo e (B) do potencial de pré-concentração sobre a corrente. Solução 7,0 nmol L<sup>-1</sup> de Zn<sup>2+</sup>, pH 2,0. Análises por DPASV, com HMDE. Parâmetros voltamétricos: (A) potencial de -1300 mV, (B) tempo de pré-concentração de 5 minutos, velocidade de varredura igual a 20 mV s<sup>-1</sup>, altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio igual a 30 s e faixa de potencial de redissolução compreendida entre -750 e -250 mV.....76

**Figura 13** - Variação da corrente em função da adição do ligante 8-hidroxiquinoleína adicionado, para amostra de água Milli-Q (pH 9,0) na ausência de íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Análises por DPACSV, com HMDE. Parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura igual a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso igual a 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s, potencial de pré-concentração de  $-350 \text{ mV}$ , tempo de pré-concentração de 110 s e varreduras de potencial compreendidas entre  $-250$  e  $-800 \text{ mV}$ .....77

**Figura 14** - Variação da corrente em função do pH: adição de HCl a solução amoniacal pH 11, contendo  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  de 8-hidroxiquinoleína, preparada em água Milli-Q. Análises efetuadas por DPACSV, com HMDE. Parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura igual a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso igual a 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s, potencial de pré-concentração de  $-350 \text{ mV}$ , tempo de pré-concentração de 110 s e varreduras de potencial compreendidas entre  $-250$  e  $-800 \text{ mV}$ .....78

**Figura 15** – Corrente de pico em função do potencial de pré-concentração. Solução aquosa de NaCl  $35 \text{ }^0_{00}$ , com  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  de ligante 8-hidroxiquinoleína, a pH 9,0, na presença de  $\text{Cu}^{2+}$ . Análises por DPACSV, com HMDE. Parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura igual a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso igual a 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s, tempo de pré-concentração de 90 s e varreduras de potencial compreendidas entre  $-200$  e  $-700 \text{ mV}$ .....79

**Figura 16** – Corrente de pico em função do tempo de pré-concentração obtida em análises por DPACSV, com HMDE: solução aquosa de NaCl  $35 \text{ }^0_{00}$ , com  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  de ligante, a pH 9,0: (a) na presença de  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  e (b) na ausência de  $\text{Cu}^{2+}$ . Parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura igual a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio igual a 10 s, potencial de pré-concentração de  $-200 \text{ mV}$  e varreduras de potencial na faixa de  $-200$  a  $-800 \text{ mV}$ .....80

**Figura 17** – Corrente de pico em função do potencial de pré-concentração na formação do Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) depositado *in situ*. Utilizou-se solução aquosa  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  e  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ . Análises por DPASV, com os seguintes parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura igual a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de  $50 \text{ mV}$ , largura do pulso igual a  $50 \text{ ms}$ , tempo de equilíbrio de  $15 \text{ s}$ , tempo de pré-concentração de  $300 \text{ s}$ , varreduras de potencial situadas na faixa de  $-800$  a  $+600 \text{ mV}$ ..... 82

**Figura 18** - Corrente de pico em função do tempo de pré-concentração na formação do Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) depositado *in situ*. Utilizou-se solução aquosa  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  e  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  adicionando-se em  $\text{mol L}^{-1}$ : (a)  $10^{-3}$  e (b)  $10^{-4}$  de  $\text{Hg}^{2+}$ . Análises por DPASV, com os parâmetros: velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de  $50 \text{ mV}$ , largura do pulso igual a  $50 \text{ ms}$ , tempo de equilíbrio igual a  $15 \text{ s}$ , potencial de pré-concentração de  $-1000 \text{ mV}$  e varreduras de potencial na faixa de  $-800$  a  $+600 \text{ mV}$ .....83

**Figura 19** – (A): Corrente de pico em função do potencial de pré-concentração; (B): Corrente de pico em função do tempo de pré-concentração. Amostra de  $\text{HNO}_3$  (pH 2,0) enriquecida com  $5 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  e analisada por DPASV, com MFE depositado *ex situ*. Parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso igual a  $50 \text{ mV}$ , largura do pulso de  $50 \text{ ms}$ , tempo e potencial de pré-concentração de  $120 \text{ s}$  e  $-1000 \text{ mV}$  e tempo de equilíbrio de  $5 \text{ s}$  .....85

**Figura 20** – Corrente de pico em função do potencial de pré-concentração para Amostra de  $\text{HNO}_3$  pH 2,0 enriquecida com  $3,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ . Análises realizadas por DPASV, com MFE depositado *ex situ*. Parâmetros voltamétricos empregados: velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de  $50 \text{ mV}$ , largura do pulso igual a  $50 \text{ ms}$ , tempo de pré-concentração de  $120 \text{ s}$ , tempo de equilíbrio de  $5 \text{ s}$  e varreduras de potencial no intervalo de  $-1200$  a  $-700 \text{ mV}$ .....88

**Figura 21** – Corrente de pico em função do tempo de pré-concentração para amostra de  $\text{HNO}_3$  pH 2,0 enriquecida com  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ . Análises realizadas por DPASV, com MFE depositado *ex situ*. Parâmetros Voltamétricos empregados:

velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de  $50 \text{ mV}$ , largura do pulso igual a  $50 \text{ ms}$ , potencial de pré-concentração de  $-1400 \text{ mV}$ , tempo de equilíbrio de  $5 \text{ s}$  e varreduras de potencial no intervalo de  $-1200$  a  $-700 \text{ mV}$ .....89

**Figura 22** – (A): Voltamogramas resultantes de adições de  $10 \text{ }\mu\text{L}$  de solução  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de íons  $\text{Pb}^{2+}$  ao branco:  $A_1=10$ ;  $A_2=20$ ;  $A_3=30$  e  $A_4=40 \text{ }\mu\text{L}$ . (B): Equação da reta gerada por regressão linear:  $Y= 0,3964 + 0,8028 X$ . Coeficiente de correlação:  $R = 0,9986$ . Análises realizadas por DPASV, com MFE depositado *ex situ*, de acordo com parâmetros voltamétricos indicados na Tabela 3.....92

**Figura 23** – Enriquecimento e recuperação de cobre(II) em amostra natural. (A): Voltamogramas referentes a adições de  $50 \text{ }\mu\text{L}$  de solução  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de padrão sobre a amostra ( $A_0$ ):  $A_1=50$ ;  $A_2=100$ ;  $A_3=150 \text{ }\mu\text{L}$ . (B): Equação da reta obtida por regressão linear:  $Y= 167,25 + 8,16X$ . Coeficiente de correlação:  $R = 0,9950$ . Análises por DPACSV, seguindo os parâmetros eletroquímicos constantes da Tabela 3.....94

**Figura 24** – Análise da amostra do ponto 3, Baía de Babitonga. (A): voltamogramas referentes a adições de  $20 \text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{Zn}^{2+} 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  ( $A_1=20$ ;  $A_2=40$ ;  $A_3=60$  e  $A_4=80 \text{ }\mu\text{L}$ . (B): Equação da reta gerada por regressão linear:  $Y= 27,3 + 4,85X$ . Coeficiente de correlação:  $R=0,9966$ . Análises realizadas por DPASV, com HMDE. Parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura igual a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ; altura do pulso de  $50 \text{ mV}$ ; largura do pulso de  $50 \text{ ms}$ ; tempo de equilíbrio de  $30 \text{ s}$ ; tempo e potencial de pré-concentração de  $300 \text{ s}$  e  $-1200 \text{ mV}$ , respectivamente.....95

**Figura 25** – Comparação das concentrações de  $\text{Pb}^{2+}$ , de acordo com os resultados das Tabelas 7 e 8. Determinações referentes à segunda e terceira etapas de amostragem (2001 e 2002), com análises realizadas por DPASV, com eletrodo de filme de mercúrio depositado *ex situ*.....101

**Figura 26** – Aplicação da Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) às amostras de água da Baía Sul: amostras agrupadas de acordo com a salinidade, concentração de cobre, chumbo e zinco e pH.....104

**Figura 27** – Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA): distribuição das amostras de água da Baía Sul, de acordo com a similaridade das mesmas.....105

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Determinação da concentração de $Pb^{2+}$ em amostras sintéticas Armazenadas em frascos de polietileno. Média e desvio padrão referentes a três análises sucessivas, por DPASV, com MFE depositado <i>ex situ</i> . Parâmetros empregados: velocidade de varredura de $50\text{ mV s}^{-1}$ ; altura do pulso igual a 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo e potencial de pré-concentração de 120 s e -1100 mV, tempo de equilíbrio de 5 s e intervalo de potencial de redissolução de -800 a -150 mV.....	86
<b>Tabela 2</b> – Avaliação de cádmio em amostras contendo $89\text{ nmol L}^{-1}$ de $Pb^{2+}$ e $1,0\text{ nmol L}^{-1}$ de $Cd^{2+}$ por DPASV, com MFE depositado <i>ex situ</i> . Parâmetros: velocidade de varredura de $50\text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso igual a 50 ms, potencial e tempo de pré-concentração de -1100 mV e 120 s, respectivamente, com varreduras de potencial no intervalo de -850 a -50 mV.....	90
<b>Tabela 3</b> – Parâmetros voltamétricos para determinações de metais traço em amostras de água costeira por DPASV e DPACSV: velocidade de varredura igual a $50\text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso igual a 50 ms e tempo de equilíbrio de 5 s e 10 s, respectivamente.....	91
<b>Tabela 4</b> – Parâmetros voltamétricos e valores de concentração, para as análises de material de referência certificado. Análises efetuadas por DPASV, com MFE depositado <i>ex situ</i> e por DPACSV, com HMDE. Os demais parâmetros voltamétricos foram iguais aos apresentados na Tabela 3.....	93
<b>Tabela 5</b> – Resultados dos testes de recuperação para os íons de metais $Pb^{2+}$ , $Zn^{2+}$ e $Cu^{2+}$ após enriquecimento das amostras. Análises efetuadas por DPASV e DPACSV, utilizando-se os parâmetros definidos na Tabela 3.....	94
<b>Tabela 6</b> – Valores de salinidade e concentração de metal total para coleta realizada em novembro de 1999, na Baía de Babitonga. Análises efetuadas por DPASV, com HMDE. Parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura igual a 20	



mV s<sup>-1</sup>, altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio igual a 30 s, tempo de pré-concentração de 300 s. Para a detecção de Pb(II) utilizou-se potencial de pré-concentração de -1000 mV ; para Zn(II), -1200 mV.....96

**Tabela 7** – Localização dos pontos e resultados das análises efetuadas em amostras de água da Baía Sul, coletadas em janeiro de 2001. O desvio padrão refere-se a duas determinações de chumbo(II), em nmol L<sup>-1</sup> realizadas por DPASV, com MFE depositado *ex situ*. Foram adotados os parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>, altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo e potencial de pré-concentração de 120 s e -1000 mV, respectivamente e tempo de equilíbrio igual a 5 s.....97

**Tabela 8** – Avaliação da concentração de metal total em amostras de água da Baía Sul. Coleta realizada em janeiro de 2002. Determinações por DPASV, com MFE depositado *ex situ* e por DPACSV, com HMDE. Parâmetros voltamétricos indicados na Tabela 3.....99

**Tabela 9** – Avaliação de cobre(II) em amostras sintética e natural. Análises Realizadas por DPACSV. Parâmetros voltamétricos de acordo com a Tabela 3.....102

## LISTA DE ABREVIATURAS E UNIDADES

ACSV – Voltametria de Redissolução Catódica Adsorptiva

AH – Ácido Húmico

ASV – Voltametria de Redissolução Anódica

C<sub>A</sub> – Concentração do analito

COD – Carbono orgânico dissolvido (DOC)

Cu<sub>T</sub> – Cobre total dissolvido

CRM – Material de Referência Certificado

DPASV - Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial

DPACSV - Voltametria de Redissolução Catódica Adsorptiva de Pulso Diferencial

E - Potencial

EIV – Voltametria de Troca Iônica

F – Constante de Faraday

Fator<sub>Rec</sub> - Fator de Recuperação

GFAAS – Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite

HCA – Análise Hierárquica de Agrupamentos

HMDE – Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente

ICP-MS – Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado

i - Corrente

i<sub>l</sub> - Corrente limite

K<sub>b</sub> - Constante de dissociação básica

K<sub>cond</sub> – Constante de estabilidade condicional

K<sub>CuL2</sub> – Constante de formação do ligante com cobre

LD – Limite de detecção

MFE – Eletrodo de Filme de Mercúrio

MO – Matéria orgânica (OM)

MOD - Matéria orgânica dissolvida (DOM)

NCMFE – Eletrodo de Filme de Mercúrio recoberto com Nafion

PCA – Análise de Componentes Principais

Rpm – Rotações por minuto

RSD – Desvio padrão relativo

RT – Razão de Condutividade

S - Salinidade

UV - Ultravioleta

V<sub>Hg</sub> – Volume do eletrodo de mercúrio

## RESUMO

A otimização de parâmetros voltamétricos para a determinação de metais traço em águas costeiras, através de técnicas de redissolução, foi planejada neste trabalho, considerando fatores como custo dos equipamentos, sensibilidade, seletividade e baixos limites de detecção.

Considerando a interferência da matéria orgânica nas análises voltamétricas, inicialmente foram efetuados estudos com amostras de ácido húmico(AH) comercial em diferentes intervalos de tempo, em um digestor UV equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, para avaliar o rendimento da fotodegradação da matéria orgânica. O sinal de fluorescência foi obtido em um comprimento de onda de emissão de 441 nm.

Após vários estudos realizados com amostras sintéticas de  $\text{HNO}_3$  pH 2,0 determinou-se o limite de detecção dos íons de metais em água desionizada, purificada por um sistema de troca iônica (Milli-Q), mantendo-se pH 2,0 para a detecção de chumbo e zinco e pH 9,0 para cobre. Os resultados obtidos, em  $\text{nmol L}^{-1}$ , foram os seguintes: 0,26 ( $\text{Pb}^{2+}$ ), 0,50 ( $\text{Zn}^{2+}$ ) e 0,29 ( $\text{Cu}^{2+}$ ).

A validação das metodologias foi realizada em amostra de água de mar costeira certificada (CASS-4), procedendo-se a detecção da concentração dos íons dos metais cobre(II) e zinco(II). Os valores certificados, em  $\text{nmol L}^{-1}$ , são os seguintes:  $5,80 \pm 0,90$  para  $\text{Zn}^{2+}$  e  $9,30 \pm 0,90$  para  $\text{Cu}^{2+}$ . Os valores obtidos, em  $\text{nmol L}^{-1}$ , foram 5,9 ( $\text{Zn}^{2+}$ ) e 10,3 ( $\text{Cu}^{2+}$ ). A baixa concentração de íons  $\text{Pb}^{2+}$  na amostra certificada, inferior ao limite de detecção da técnica voltamétrica de redissolução empregada, requereu a aplicação do método de enriquecimento e recuperação em uma amostra de água costeira previamente analisada. Os resultados relativos aos metais totais recuperados, em termos de percentual de

recuperação (%) foram:  $95 \pm 10$  para chumbo(II),  $95 \pm 8$  para cobre(II) e  $110 \pm 11$  para zinco(II).

Para a coleta de amostras de água costeira, utilizaram-se frascos de polietileno previamente acondicionados em solução de  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e posteriormente enxaguados com água destilada e desionizada. Após a coleta, as amostras foram filtradas em filtros de membrana ( $0,45 \mu\text{m}$ ), acidificadas com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  a pH 2,0 e estocadas em congelador. A irradiação em fonte de ultravioleta, durante quatro horas, foi utilizada para posterior determinação da concentração de íons de metal total.

As análises de amostras de água costeira foram realizadas com a aplicação dos parâmetros voltamétricos otimizados. Os resultados de concentração de metal total obtidos estão abaixo dos limites máximos estabelecidos pela legislação (Resolução nº 20/86, CONAMA).

Adicionalmente, foi determinada a fração lábil de íons cobre(II), através da análise de uma amostra de água costeira filtrada e acidificada. Obteve-se um percentual de 65%, em relação a concentração de cobre total dissolvido.

O tratamento estatístico aplicado aos resultados das amostras coletadas na terceira etapa de amostragem evidenciou as relações as concentrações de metal total dissolvido, auxiliando na diferenciação das amostras.

## ABSTRACT

This study addressed the optimisation of voltammetric parameters for determination of trace metals in coastal waters, through stripping techniques, considering factors such as operation cost, sensibility, selectivity and low detection limits.

Considering that the organic matter interference in voltammetric analyses, in a preliminary study, samples of commercial humic acid (HA) were irradiated for different time intervals in a home-built UV-digester with a 125 W mercury vapour lamp to evaluate the photodegradation of organic matter. The fluorescence signal was obtained for a emission wavelength of 441 nm.

After several studies carried out with synthetic samples the detection limits of the metal ions were determined in de-ionised water purified by an ion-exchange (Milli-Q) system, at pH 2.0 for lead and zinc detection and pH 9.0 for copper. The results, obtained in  $\text{nmol L}^{-1}$ , were 0.26, 0.50 and 0.29 for lead, zinc and copper, respectively.

Validation of the methodologies, using Nearshore Seawater Reference Material for Trace Metals (CASS-4) proceeded the determination of zinc(II) and copper(II) concentrations. The certified values, in  $\text{nmol L}^{-1}$ , were  $5.80 \pm 0.90 \text{ Zn}^{2+}$  and  $9.30 \pm 0.90$  for  $\text{Cu}^{2+}$ . The values determined, in  $\text{nmol L}^{-1}$  were 5.90 ( $\text{Zn}^{2+}$ ) and 10.3 ( $\text{Cu}^{2+}$ ). The low concentration of  $\text{Pb}^{2+}$  ions in the certified sample, a value below of the detection limit of the stripping voltammetry technique employed, required the application of the enrichment and recovery method. A sample of coastal water previously analysed was chosen and the results achieved, in terms of recovery percentage (%), were:  $95 \pm 10$  for lead(II),  $95 \pm 8$  for copper(I) and  $110 \pm 11$  for zinc(II).

For the collection of coastal water samples, polyethylene sampler bottles were used, previously treated with  $\text{HNO}_3$   $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  and later rinsed with distilled and de-

ionised water. After collection the seawater was filtered using membrane filters (0.45  $\mu\text{m}$ ), acidified with  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HCl}$  at pH 2.0 and subsequently stored in a freezer. Ultraviolet irradiation was carried out for 4 hours prior to total dissolved trace metal analysis by stripping voltammetry.

The analyses of samples of coastal water were accomplished with the application of the optimised voltammetric parameters. The results obtained for total metal concentration are below the maximum limits established by the legislation (Resolution n° 20/86, CONAMA).

Additionally, the labile fraction of the copper(II) ions was determined through the analysis of a sample of coastal water which had been filtered and then acidified. A percentage of 65% in relation to the total concentration of dissolved copper was found.

The applied statistical treatment to the results of the samples collected in the third sampling stage it evidenced the relationships between the concentrations of dissolved total metal, aiding in the differentiation of the samples.

## 1. INTRODUÇÃO

Metais traço presentes em estuários podem derivar de uma variedade de fontes externas, tais como efluentes, fontes não pontuais e aportes de rios. O ciclo biogeoquímico e o destino dos metais dependem da entrada e liberação dos mesmos, dos rios que desembocam nos oceanos e de reações competitivas na água e no sedimento (1).

Estudos sobre contaminação do ambiente marinho têm aumentado nas últimas décadas. Do ponto de vista ambiental os fatores que mais contribuem para a deterioração das águas naturais são a crescente expansão industrial à margem das zonas costeiras, o derramamento de petróleo e derivados no mar, o transporte de cargas contaminantes por via marítima e a dificuldade de tratamento de efluentes gerados pelas populações das cidades adjacentes. Desta forma, altos teores de íons metálicos têm sido detectados em sedimentos, água e organismos, os quais podem servir como indicadores de poluição em ambientes marinhos de diferentes regiões (1-6).

No estado de Santa Catarina a poluição da água concentra-se em vários pontos. As Bacias do Rio Tubarão, Araranguá e o Complexo Lagunar de Santo Antônio-Imaruí-Mirim recebem o aporte de várias fontes poluidoras devido principalmente às atividades de mineração do carvão. As usinas termelétricas também contribuem com rejeitos de enxofre, que são lançados na atmosfera, formando “chuva ácida”, com prejuízos para plantas, solos e sistemas aquáticos. Por outro lado, o Rio Itajaí e a Baía de São Francisco concentram a poluição originária principalmente do complexo industrial de Joinville e das atividades portuárias de São Francisco do Sul. Finalmente, na região da Grande Florianópolis resíduos químicos provenientes de lixões, de atividade industrial e da construção civil são em grande parte descartados na rede pluvial, com iminente risco de contaminação para locais tais como o Mangue do Itacorubi e Baías Norte e Sul (7).



As diversas técnicas analíticas disponíveis, associadas a escolha de metodologias adequadas, poderão estimular pesquisas para determinação de metais pesados em ambientes marinhos e auxiliar no controle da contaminação desses locais.

Estudos sobre poluição de águas naturais em Santa Catarina se encontram em estágios incipientes. Como exemplo podemos citar a determinação de poluentes nos sedimentos e na água do rio Cachoeira, em Joinville, por técnicas titulométricas e espectrofotométricas (8). Recentemente foi avaliada a contaminação por elementos traço em produtos (mariscos, ostras) de atividades de maricultura, provenientes da região costeira da Ilha de Santa Catarina. Nestes estudos foi utilizada a técnica de Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) (9).

Tendo em vista as vantagens e as limitações oferecidas pelas técnicas, o presente trabalho procurou adequar os parâmetros voltamétricos para análises de águas naturais, mesclando procedimentos destrutivos e não-destrutivos, obtendo baixos valores de limite de detecção. A sensibilidade das técnicas empregadas justificou o uso de reagentes com grau de pureza analítico e a necessidade de procedimentos limpos durante as determinações.

### **1.1. Toxicidade dos metais**

Os metais presentes na água do mar podem ser divididos em três grupos: (a) componentes majoritários tais como sódio, potássio, cálcio e magnésio, com concentrações próximas a  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) componentes minoritários como bário, lítio e estrôncio, da ordem de  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e (c) componentes traço e ultratraço como os íons de metais pesados, com concentrações na faixa de  $10^{-9}$  a  $10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$  (10).

A toxicidade de um metal dissolvido em organismos aquáticos está basicamente relacionada à sua habilidade em alterar o funcionamento de uma membrana biológica. Em peixes, a toxicidade aguda geralmente resulta da reação

do metal com o epitélio das brânquias e produz mudanças morfológicas que impedem o transporte de oxigênio e afetam o balanço iônico das células (11).

Alguns dos metais como cobre, ferro, manganês, níquel e zinco são essenciais à vida, devido a função que exercem em muitos processos bioquímicos que ocorrem nos sistemas enzimáticos. Por outro lado, cádmio e chumbo, além de não desempenhar funções biológicas conhecidas, são tóxicos mesmo em baixas concentrações. Cobre dissolvido, por exemplo, pode ser encontrado na água do mar formando vários complexos (lábeis e inertes), com ligantes orgânicos e inorgânicos. Algumas espécies comuns são  $\text{Cu}^{2+}$  livre (hidratado),  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  e  $\text{CuHCO}_3^-$ . É importante assinalar que as formas mais abundantes são  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  e  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , e que sua distribuição é fortemente controlada pelo pH (9). Experimentos com fitoplânctons submetidos a concentrações crescentes de cobre revelaram que a inibição do crescimento é proporcional à concentração de cobre disponível (inorgânico e lábil) e não diretamente à concentração de cobre dissolvido total (12).

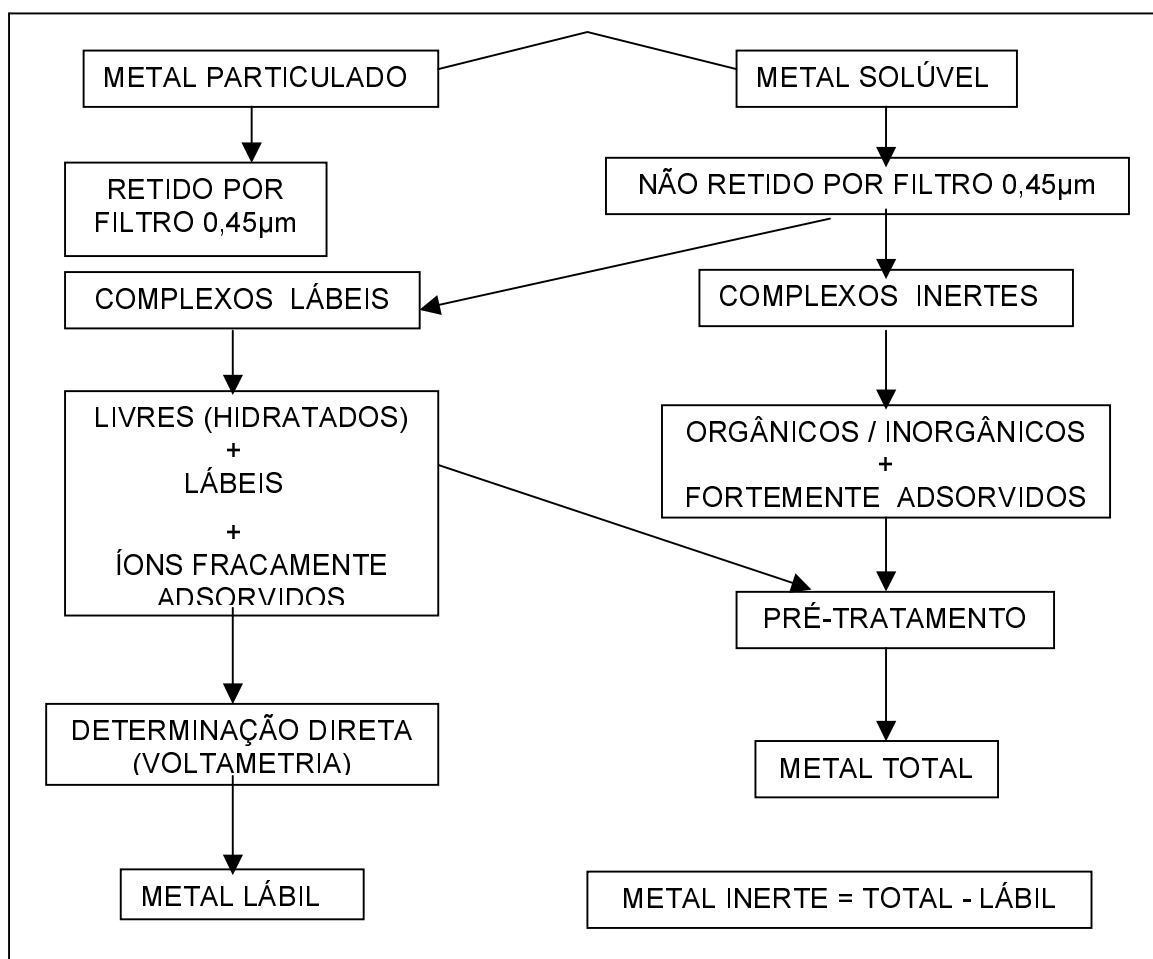
A bioacumulação afeta a concentração tanto dos metais essenciais, quanto dos metais tóxicos e inicia-se com a complexação dos metais por grupos quelantes presentes na parte externa dos organismos. Desta forma, vários estudos têm considerado o uso de biomonitores para avaliar a contaminação de amostras naturais, sendo que uma condição prévia importante é decidir os níveis de exposição aplicada e o tempo escolhido, necessários para produzir um aumento de concentração detectável de metal nos organismos (13-16).

Blackmore e Morton (17) analisaram cádmio, cobre e zinco, em tecidos de três espécies de neogastropodes, provenientes de amostras de água costeira próximo a Hong Kong. Além de considerar fatores como grande capacidade de acumular metais e abundância significativa dos organismos nas amostras, os resultados apontaram para a importância dos biomonitores em estudos de transferência trófica de metais, em ambientes aquáticos em geral.

Considerando que a toxicidade de um metal é devido principalmente à fração lábil do mesmo no ambiente aquático, inúmeras pesquisas buscam identificar os ligantes que dominam a especiação de metais pesados em águas naturais e

desenvolver esquemas para medir a concentração da fração de metal traço eventualmente tóxico para a biota aquática. A especiação química é, portanto, importante para uma avaliação da biodisponibilidade e da toxicidade de um substrato, visto que as medidas da concentração total de um nutriente ou de elemento traço fornecem pouca informação sobre sua distribuição e ocorrência. Íons livres e aqueles que formam complexos lábeis constituem a forma mais tóxica para a vida aquática (18,19).

Na Figura 1 apresenta-se um esquema de especiação de metais na água do mar, distinguindo-se a forma particulada, retida por um filtro de membrana com porosidade de  $0,45\ \mu\text{m}$  e a forma dissolvida.



**Figura 1** – Esquema de especiação de metais traço no ambiente marinho<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Adaptado de FLORENCE, T. Mark; BATLEY, G.E. (18).

A utilização da voltametria, notadamente a voltametria de redissolução catódica para análises de águas naturais, possibilita a determinação da concentração de metais traço lábeis e de complexos inorgânicos (forma hidratada), além da fração de complexos orgânicos relativamente lábeis. Nesta técnica, o ligante adicionado compete pelos metais ligados a complexantes naturais. As condições de competição e a faixa de potencial para a análise (janela de detecção), podem ser cuidadosamente controladas pela escolha do ligante e de sua concentração. A capacidade de complexação do metal por ligantes naturais é usada para determinar a concentração de ligantes complexantes naturais (L) e suas constantes de estabilidade condicional ( $K_{ML}$ ). A determinação de L e de  $K_{ML}$  indica a capacidade das águas naturais em tamponar a entrada de metais nestes ambientes e a extensão da ligação do metal com os complexantes naturais (19-23).

## **1.2. Pré-tratamento das amostras**

### **1.2.1. Amostragem**

Antes de coletar uma amostra deve-se decidir qual fração será analisada, para determinar se a amostra será ou não acidificada, filtrada ou não e qual o tipo de digestão a ser utilizado. Amostras de água de chuva, neve ou águas naturais normalmente apresentam concentrações extremamente baixas da maioria dos metais traço, abaixo dos limites de detecção de muitas técnicas analíticas. Considerando que a contaminação introduzida nas amostras durante a amostragem pode ser substancialmente maior do que a concentração original dos metais em estudo, deve-se atentar para fatores como tipo de recipiente, tempo de contato, pH, concentração inicial dos íons e composição da matriz. É aconselhável a preservação das amostras imediatamente após a coleta e filtração, acidificando com ácido nítrico a  $\text{pH} < 2$ . Amostras com concentrações de íons de metais em níveis de microgramas por litro devem ser analisadas o mais rápido possível (24).

### 1.2.2. Digestão da matéria orgânica

O limite de detecção das técnicas analíticas adequadas para a determinação de metais traço é freqüentemente afetado, devido aos constituintes inorgânicos e orgânicos presentes em águas naturais. No ambiente marinho, a maior parte do carbono orgânico dissolvido (COD) entra na classificação de substâncias húmicas (SH). Tais substâncias são orgânicas com massa molar elevada, encontradas em ambientes aquáticos e terrestres. Podem interagir com diferentes metais, interferindo na sua solubilidade e biodisponibilidade.

Do ponto de vista das análises voltamétricas a associação de metais com a MO deixa-os parcialmente não reativos ou não disponíveis. Desta forma, deve-se viabilizar a destruição da matéria orgânica dissolvida (MOD), para que tais substâncias possam ser suprimidas e liberar o metal associado. A digestão química por irradiação ultravioleta (UV) tem sido freqüentemente utilizada (28-30).

Neste procedimento são utilizados agentes oxidantes ácidos (nítrico, sulfúrico) ou peróxido de hidrogênio. Contudo, mesmo que em quantidades mínimas, tais reagentes introduzem teores de metais nos brancos e nas amostras e conseqüentemente poderão interferir nas determinações de níveis de elementos traço e ultratraço. O processo fotoquímico de digestão UV representa uma alternativa conveniente, especialmente para amostras ambientais que contêm concentrações relativamente baixas de COD. O processo não requer a adição de agentes oxidantes e pode ser executado facilmente.

Na presença de irradiação ultravioleta (UV) as substâncias que constituem a matéria orgânica dissolvida (MOD) presente em águas naturais podem sofrer degradação, gerando espécies oxidantes como oxigênio singlete, peróxido de hidrogênio e radicais hidroxí (OH $\cdot$ ). Tipos de fontes de irradiação, de oxidantes e salinidade podem aumentar ou inibir tais mecanismos (30).

O oxigênio singlete é produzido quando um substrato orgânico ( $^3S$ ) é desativado ao transferir energia ao oxigênio. Este mecanismo de transferência de energia ocorre com as substâncias húmicas devido à presença de grupos funcionais ricos em elétrons, que facilmente atacam o oxigênio singlete. Tais substâncias incluem os centros aromáticos de fenóis, polifenóis e de outros compostos aromáticos e poliaromáticos. As cadeias laterais podem conter grupos funcionais facilmente oxidáveis (28-30).

Acredita-se que a auto-oxidação de radicais livres, gerados através de quebra fotolítica direta e por reações de transferência de carga induzidas por fótons, seja a principal forma de degradação da MOD em águas naturais e na água do mar. Em meio aquoso o principal produto dessas reações é o radical OH $\cdot$  que, por sua vez, dá início a auto-oxidação orgânica. Esta última reação prossegue, com quebra em anéis aromáticos e pequenos fragmentos orgânicos altamente oxidados, tais como compostos carbonílicos com baixas massas molares. A adição de HNO $_3$  ou H $_2$ O $_2$  aumenta a concentração de radicais disponíveis para iniciar a auto-oxidação e portanto esses dois oxidantes favorecem tal mecanismo, sendo o peróxido de hidrogênio mais efetivo do que o ácido nítrico em soluções salinas (28-32).

Embora a digestão UV seja amplamente utilizada, apresenta alguns inconvenientes, como ser conduzida à pressão ambiente; a temperatura de reação limitada, para prevenir perdas de material volátil e evaporação do solvente; tempo de degradação prolongado para matrizes que contêm de 100 a 300 mg L $^{-1}$  e velocidade de decomposição lenta para amostras com alta turbidez.

A digestão em sistemas fechados, com aumento da temperatura acima do ponto de ebulição da solução, tem sido proposta para acelerar a decomposição de

matrizes contendo altos níveis de COD. A combinação de uma fonte de irradiação de microondas com uma fonte UV é apresentada por Florian e Knapp (33). Um digestor de alta pressão foi construído em um recipiente de quartzo, contendo uma lâmpada de baixa pressão para descargas de microondas. O sistema foi testado na mineralização de leite desnatado e de amostra certificada, sendo que suas principais vantagens foram uma melhora significativa no processo de decomposição de amostras naturais complexas e redução do risco de contaminação.

### **1.3. Técnicas voltamétricas**

As análises de elementos traço em amostras naturais têm sido freqüentemente realizadas através de métodos potencioestáticos, devido a fatores como sensibilidade, reprodutibilidade e baixos limites de detecção, que são requisitos importantes nestas avaliações. Nestes processos utiliza-se uma célula eletroquímica, equipada com um conjunto de eletrodos, em contato com uma solução condutora. Um dos eletrodos responde ao analito e é chamado eletrodo indicador ou eletrodo de trabalho. O segundo é denominado eletrodo de referência, cujo potencial deve ser constante porque independe das propriedades da solução. Um contra-eletrodo também é utilizado, onde são produzidas reações que complementam o balanço de carga e de massa do sistema (34).

As técnicas potencioestáticas são particularmente importantes para o presente trabalho. Envolvem situações dinâmicas, com baixos valores de corrente. Nestas, o potencial aplicado força a transferência de elétrons entre o eletrodo e as espécies eletroativas presentes na camada de solução superficial, resultando em reações redox. A corrente reflete a magnitude na qual os elétrons são transferidos através da interface eletrodo-solução (34,35).

Estas reações normalmente são controladas por transporte de massa ou transferência de elétrons e dependem do tipo de composto avaliado e de condições experimentais como material do eletrodo, meio, potencial, tempo, etc. O transporte

de massa ocorre de três maneiras: por difusão (movimento espontâneo sob a influência de um gradiente de concentração, de regiões de concentração mais elevada para regiões de baixa concentração); por convecção (quando o transporte para o eletrodo é feito por um movimento físico total da solução, normalmente por agitação do eletrodo) e por migração (movimento das partículas carregadas através de um campo elétrico) (34-37).

Eletrólitos suporte são importantes nestes experimentos, principalmente para diminuir a resistência da solução, manter constante a força iônica do meio e minimizar o efeito de migração das espécies eletroativas (35). Devem ser preparados a partir de reagentes ultrapuros. Quando se utiliza a água como solvente, podem ser empregados cloreto de potássio, nitrato de potássio, ácido nítrico ou ácido perclórico. Tampões apropriados são essenciais quando a análise requer controle do pH do meio.

As análises que envolvem pré-concentração e redissolução iniciaram-se com a polarografia, com utilização do eletrodo de mercúrio gotejante (DME). Nesta técnica, a redução do analito, em potenciais suficientemente negativos, ocorre com aumento do gradiente de concentração e a curva corrente em função do potencial aplicado adquire forma sigmoidal, sendo denominada onda polarográfica ou voltamétrica. A corrente atinge um valor máximo constante, denominada corrente limite ( $i_l$ ), que é governada por difusão ou seja, pela velocidade com que as espécies eletroativas alcançam a superfície do eletrodo. O gráfico que representa tal variação chama-se voltamograma e o potencial onde a corrente atinge a metade de seu valor limite é chamado potencial de meia-onda ( $E_{1/2}$ ). O potencial de meia-onda é uma característica qualitativa do analito e das condições do meio (34-39).

A corrente limite é diretamente proporcional à concentração do reagente na amostra (equação 1):

$$i_l = kC_A \quad (1)$$

onde  $k$  é uma constante relacionada às espécies analisadas e a todas as variáveis do meio analítico.  $C_A$  é a concentração do analito e  $i_l$  é a corrente limite.

A análise de soluções extremamente diluídas, através das técnicas voltamétricas, requer uma pré-concentração durante um determinado tempo, sob



agitação, seguida por um tempo de equilíbrio. Na etapa analítica predominam os processos de difusão, com transporte de massa com relação a espécie eletroativa. A informação analítica é obtida via um processo de redissolução, que consiste numa varredura de potencial em uma direção mais positiva, ou mais negativa, para fornecer uma corrente anódica ou catódica, respectivamente (36).

A corrente de difusão que flui na ausência da espécie eletroativa de interesse resulta da formação de uma dupla camada na superfície do eletrodo de trabalho e de reações redox devido a impurezas contidas na amostra e no eletrólito suporte. Este fenômeno prejudica o limite de detecção das técnicas polarográfica e voltamétricas em geral, sendo mais apropriado utilizar as técnicas voltamétricas de pulso normal e diferencial.

As técnicas voltamétricas de pulso favorecem a obtenção de limites de detecção mais baixos, aumentando substancialmente a razão entre as correntes faradaica e não-faradaica. Na voltametria de pulso normal aplica-se uma série de pulsos de amplitude linearmente crescente, em um tempo próximo do final de duração de cada gota de mercúrio. Devido a curta duração do pulso a camada de difusão é diminuída e a corrente faradaica é aumentada. Na voltametria de pulso diferencial ocorre aplicação de pulsos de magnitude fixa, superpostos em uma rampa de potencial linear. A corrente é amostrada duas vezes: antes e após a aplicação do pulso. A primeira corrente é subtraída da segunda e a diferença é registrada em função do potencial aplicado (36,37).

### **1.3.1. Eletrodos de trabalho**

As reações que envolvem eletrodos são análogas a quaisquer reações químicas heterogêneas, onde a transformação ocorre sobre a superfície de um metal inerte. Serão comentados, neste item, eletrodos de mercúrio do tipo Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE) e eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE).

A escolha do eletrodo de trabalho em análises de redissolução é fundamental para o sucesso das medições. Vários metais formam amálgama com mercúrio, como por exemplo cobre, chumbo, cádmio, zinco, bismuto, estanho e manganês. Metais como mercúrio, prata, selênio e telúrio são detectados através de eletrodos sólidos de carbono ou ouro. Portanto, eletrodos de mercúrio são muito utilizados em técnicas de redissolução, devido ao fato de apresentarem ampla faixa de potencial em região catódica e elevada sobretensão em relação a redução  $H^+/H_2$ . Os dois tipos mais utilizados são o Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE) e o Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) (35-39).

O eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE), freqüentemente usado em análises que envolvem redissolução, consiste de uma gota de mercúrio, presa a um capilar de vidro, conectado a um reservatório de mercúrio. O sistema deve ser mantido bem fechado para evitar entrada de ar no interior do capilar. A principal vantagem desse eletrodo é sua excelente faixa de potencial de redução, associada a uma corrente residual baixa. Sua importância prática reside na facilidade com que reproduz novas gotas de mercúrio ao final de cada análise. As desvantagens incluem velocidades de agitação baixas, a fim de evitar o desprendimento da gota de mercúrio durante a deposição e uma razão área superficial/volume relativamente pequena, que leva a formação de picos mais largos, provocando perda da resolução (35-37).

Nas duas últimas décadas tem sido freqüente o uso de Eletrodos de Filme de Mercúrio (MFE) em experimentos eletroanalíticos. Apresentam grande utilidade na determinação de elementos solúveis em mercúrio, pois os metais traço presentes nas soluções analisadas podem ser determinados com boa reprodutibilidade. O MFE oferece maior sensibilidade e uma pré-concentração mais eficiente, comparado ao HMDE, devido a maior razão área superficial/volume, o que resulta numa melhora da resolução dos picos. É também útil em técnicas hidrodinâmicas, que envolvem o uso de eletrodos rotatórios. Apresenta a desvantagem de ser mais suscetível a problemas relacionados a formação de compostos intermetálicos do que o HMDE (38,39).

A formação do filme de mercúrio pode ser efetuada *ex situ* ou *in situ*. O procedimento usual para a preparação do MFE ocorre por redução eletroquímica dos íons  $\text{Hg(II)}$  a  $\text{Hg}^0$ , sobre um substrato inerte, como o carbono vítreo ou o irídio. O carbono vítreo é um material condutor, altamente resistente a ataque químico e também impermeável a gases, com sobrepotencial alto para produção de hidrogênio e oxigênio dissolvido. Em ambas as situações o processo envolve uma escolha criteriosa do tempo de condicionamento e do potencial de deposição. Na metodologia que emprega a formação do filme *ex situ*, o mercúrio é depositado a partir de uma solução contendo um eletrólito de suporte e íons  $\text{Hg}^{2+}$ . Em seguida, o eletrodo de trabalho é removido da solução, lavado e utilizado nas etapas seguintes (40).

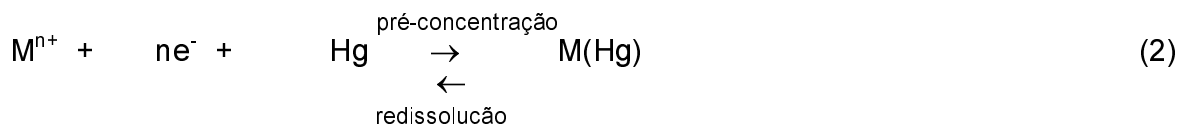
Na preparação do filme *in situ* a deposição do mercúrio, originada da adição de uma pequena quantidade de  $\text{Hg}^{2+}$ , ocorre simultaneamente com a deposição dos metais, em todas as soluções da amostra. O filme é removido após cada análise, por polimento e limpeza ou por varredura de potencial para regiões mais anódicas ou mais catódicas. Esta metodologia apresenta algumas vantagens, comparada a formação do filme *ex situ*: diminuição no tempo de análise, devido a eliminação de um tempo de deposição em separado; redução das possibilidades de danos ao filme já que o MFE não é transferido de uma solução para outra; menor possibilidade de contaminação e produção automática de uma nova superfície de mercúrio a cada análise (40-42).

### 1.3.2. Voltametria de Redissolução Anódica (ASV)

A Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) é uma das formas de análise de redissolução mais usadas em estudos de especiação de metais traço em águas naturais (40-42). Nesta técnica, a pré-concentração dos metais na superfície do eletrodo de mercúrio ocorre com rotação ou sob agitação. O tempo de pré-

concentração necessário depende da concentração do analito na amostra. Após esta etapa a agitação é interrompida e o potencial é variado em direção mais

anódica, quando então os metais amalgamados são reoxidados e redissolvidos na solução (equação 2):



A concentração do metal no eletrodo de mercúrio, após um certo tempo de pré-concentração, pode ser obtida aplicando-se equação 3:

$$C = i_l \cdot t_d / n \cdot F \cdot V_{Hg} \quad (3)$$

onde  $i_l$  é a corrente limite para a deposição do metal;  $t_d$  é o tempo de deposição;  $V_{Hg}$  é o volume do eletrodo de mercúrio;  $n$  é o número de mols de elétrons envolvidos no processo e  $F$  é a constante de Faraday.

Estudos de especiação de metais em águas naturais, utilizando ASV, são realizados com medições de concentração de metal total, distinção entre espécies metálicas lábeis, espécies complexadas orgânicas e determinação de constantes de estabilidade condicional ( $K_{cond}$ ) dos complexos presentes (43,44).

### 1.3.3. Voltametria de Redissolução Catódica Adsorptiva (ACSV)

A Voltametria de Redissolução Catódica Adsorptiva (ACSV) é um método indireto, que detecta um complexo eletroquimicamente ativo, formado pela reação do metal e um ligante adicionado à amostra. Consiste na deposição ou pré-

concentração do analito, na forma de um quelato apropriado para adsorver na superfície do eletrodo de trabalho (equação 4):



Em seguida ocorre a redissolução, através de uma variação de potencial para região mais catódica, ou seja, em direção negativa. A medição é feita após ser atingido o equilíbrio entre o ligante adicionado e o metal ligado a matéria orgânica (equações 5 e 6):



Tempos de adsorção curtos resultam em acumulação mais efetiva do complexo formado. A combinação desse fator com uma redução eficiente pode resultar na diminuição dos limites de detecção (de  $10^{-10}$  a  $10^{-11}$  mol L<sup>-1</sup>). É essencial, para o sucesso das análises, que se faça uma escolha criteriosa dos agentes quelantes para que o complexo resultante tenha superfície ativa e seja eletroativo (43,44).

A especiação de cobre, originalmente existente em águas naturais, pode ser avaliada a partir da concentração de cobre total dissolvido ([Cu<sub>T</sub>]), da concentração de metal complexado e das constantes de estabilidade condicional (K<sub>cond</sub>) dos ligantes orgânicos naturais (45,46).

#### 1.4. Interferentes em análises por redissolução eletroquímica

Dentre as limitações da metodologia que utiliza o MFE, durante a formação *in situ* observou-se o surgimento de um pico catódico devido a reação de íons Hg<sup>2+</sup> e Cl<sup>-</sup>, com mercúrio elementar, produzindo Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou calomelano, de acordo com a equação 7:



O pico catódico se deforma e interfere nos picos de redissolução do analito, na faixa de potencial que varia de  $-0,6$  a  $-0,3$  V. Em trabalho recente, Nolan e Kounaves (47) investigaram a variação da concentração de íons cloreto, mantendo constante a concentração de íons mercúrio.

Para evitar o surgimento do pico catódico devido ao calomelano gerado em condições de circuito aberto sugere-se o uso de tiocianato de potássio (KSCN) ou  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ , durante as análises. Ambas as espécies complexam os íons  $\text{Hg}^{2+}$ , de tal modo que ficam impedidos de reagir com o filme de mercúrio. É recomendado, também, que se faça uma limpeza eletroquímica ao final de cada varredura (47).

Posteriormente, estes pesquisadores (48) retomaram o estudo das condições de formação do pico catódico e, considerando resultados de trabalhos anteriores, propuseram duas formas de produção de calomelano ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) na presença de íons cloreto: um por meio eletroquímico e outro, por meio não eletroquímico. O calomelano gerado eletroquimicamente ocorre devido a oxidação de  $\text{Hg}^0$  em soluções contendo concentrações de cloreto maiores do que  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  e então é facilmente reduzido a  $\text{Hg}^0$ . O calomelano gerado não eletroquimicamente é formado sob condições de circuito aberto (equações 8 e 9) e não é reduzido durante a polarização catódica, mas sim durante a varredura anódica, em potenciais que variam de  $-0,6$  a  $-0,3$  V.



De modo geral, os principais interferentes em Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) incluem formação de compostos intermetálicos, sobreposição de picos de redissolução, adsorção de compostos orgânicos e complexação. Compostos intermetálicos podem se formar no eletrodo de mercúrio quando altas concentrações de certos metais estão presentes. Zinco forma compostos intermetálicos com cobalto e níquel e zinco e cádmio, por sua vez, formam intermetálicos com cobre, prata e ouro. Como resultado, o pico de redissolução para os constituintes metálicos pode ser drasticamente suprimido ou deslocado e picos

adicionais poderão ser observados devido a redissolução de compostos intermetálicos. São aconselháveis alguns procedimentos para minimizar a formação de compostos intermetálicos: usar o eletrodo de mercúrio de gota pendente ao invés de um eletrodo de filme de mercúrio, aplicar um potencial de pré-concentração suficientemente negativo para reduzir o metal desejado, mas não o interferente e utilizar períodos de pré-concentração relativamente curtos, seguidos por uma modulação relativamente grande do pulso (50 mV) durante o estágio da redissolução (49,50).

A separação de picos de redissolução sobrepostos inclui a escolha apropriada do tampão e do eletrólito. Tais recursos podem combinar um pré-tratamento adequado com a adoção de parâmetros eletroquímicos eficientes. Por exemplo, a determinação de ferro em diferentes eletrólitos normalmente apresenta problemas relacionados a sobreposição de potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ) deste metal com o de outras espécies presentes na amostra. Em trabalho recente foi efetuada a detecção de ferro(III) em latão, contendo grande excesso de cobre(II), em eletrólito de suporte apropriado (51). Empregou-se a técnica de polarografia de pulso diferencial, com resultados que evidenciaram a separação de picos interferentes e melhoras devido a metodologia empregada.

Por outro lado, a determinação de zinco em amostras ambientais, efetuada por Voltamatria de Redissolução Anódica utilizando Eletrodo de Filme de Mercúrio, ilustra uma situação em que se previne a formação de compostos intermetálicos do tipo Cu-Zn, pela adição de sulfeto e formação de sulfeto de cobre, que possui baixa solubilidade (52).

Tendo em vista as interferências devido a adsorção de compostos orgânicos na superfície do eletrodo de trabalho, eletrodos quimicamente modificados têm sido utilizados, tais como eletrodos sólidos (geralmente carbono vítreo, grafite pirolítico, platina ou ouro), recobertos com um filme fino do polímero trocador de íon. A capacidade de pré-concentração de uma cobertura polimérica é regida pelo equilíbrio de troca iônica entre o contra-íon eletroativo do analito e os contra-íons não eletroativos presentes na solução (53,54). Chumbo(II) pode ser determinado com o uso de Eletrodos de Filme de Mercúrio recobertos com Nafion (NCMFE),

apesar de se encontrar complexado com substâncias húmicas em águas naturais (55). Estes eletrodos também mostraram-se eficientes durante as determinações de íons dos metais tálio, chumbo e zinco em análises de várias amostras de água (56-59). Exemplos da utilização da voltametria de troca iônica (EIV), com eletrodos cobertos com polímeros perfluorados e sulfonados, são citados na literatura (60), onde se destacam os avanços e aplicações analíticas que acompanham o processo de troca iônica, bem como a redução de interferências durante as análises voltamétricas.

### **1.5. Aplicações das técnicas de redissolução**

A notável sensibilidade das técnicas de redissolução na detecção de metais traço é atribuída a combinação de uma etapa de pré-eletrólise, com procedimentos de medição que geram sinais de correntes de oxidação ou redução com relação sinal/ruído favorável analiticamente. Considerando que os metais são pré-concentrados na superfície do eletrodo de trabalho por fatores de 100 a 1000 vezes, os limites de detecção podem sofrer diminuições de 2 a 3 ordens de magnitude, quando comparados a medidas resultantes de outras técnicas (35,61).

A partir de comparações de limites de detecção obtidos por alguns métodos eletroquímicos, incluindo técnicas polarográficas e voltamétricas conclui-se que as análises de íons metálicos são mais favorecidas pelas técnicas de redissolução, embora as mesmas necessitem da aplicação de uma pré-eletrólise. Os limites de detecção mais baixos são da ordem de  $5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  para a modalidade onda quadrada e na faixa de  $10^{-7}$  a  $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  para as técnicas de pulso voltamétricos (35,61).

As aplicações das técnicas de redissolução anódica e catódica em análises de amostras ambientais têm sido amplamente difundidas, devido a vantagens e



condições apropriadas para análises de multicomponentes e de especiação, com exatidão comparável às obtidas por Espectrometria de Massa com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) e Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GFAAS). A utilização dessas técnicas em estudos de monitoramento ambiental, controle de qualidade industrial e análise de amostras biológicas e de fármacos tem sido constantemente mencionada (62-65).

Alguns exemplos de aplicações das técnicas são citados, tais como as determinações de cádmio, cobre, cobalto, chumbo, molibdênio e níquel em diferentes tipos de amostras; a avaliação da interferência de substâncias húmicas na especiação de selênio inorgânico em águas e solos, e desenvolvimento de métodos analíticos aplicados na determinação de selênio orgânico e inorgânico em águas naturais (66-71).

## **1.6. Validação das Metodologias**

A validação do método seguido requer a análise de padrões preparados independentemente, obtendo-se os valores de concentração das espécies investigadas por outro analista ou grupo de analistas. É recomendado o emprego de padrões ou materiais de referência certificados (CRM), que asseguram a intercomparação de resultados com o sistema internacional de medidas e são indispensáveis para a confirmação dos métodos analíticos utilizados.

Os ensaios interlaboratoriais são importantes, desde que sejam realizadas medições que resultem na mesma ordem de grandeza da técnica utilizada, ou seja se a análise envolve níveis de partes por bilhão ou partes por trilhão.

A escolha de metodologia apropriada para as análises de metais em águas naturais, seja na forma de metal total dissolvido, lábil ou complexado à matéria orgânica, depende de investigações através de técnicas sensíveis, com baixos limites de detecção. Para esta finalidade, métodos espectrométricos e voltamétricos

têm sido freqüentemente utilizados, dada a possibilidade de se estabelecer um paralelo entre os resultados obtidos.

As análises por absorção atômica tornaram-se muito comuns na detecção de metais em amostras ambientais. Outros tipos de atomizadores podem ser usados, sendo que o forno de grafite é o mais comum. Sua principal vantagem é a de fornecer limites de detecção até 1000 vezes mais baixos do que os obtidos em análises através de chamas convencionais (72).

Os métodos de emissão, por sua vez, envolvem o tratamento da amostra pelo calor ou pela eletricidade, de modo que os átomos são promovidos a estados excitados que proporcionam a emissão de energia. Dentre as técnicas usuais de excitação tem-se a Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). A chama, na qual os átomos do analito são excitados, consiste de um plasma incandescente, de gás argônio aquecido indutivamente por radiofrequência. Além da alta sensibilidade e de apresentar limites de detecção muito baixos, a técnica possibilita a análise simultânea de uma série de elementos em amostras ambientais (72-74).

Outras formas importantes de validação referem-se a utilização de material de referência certificado e ao método de enriquecimento e recuperação. Este último refere-se à razão pela qual a quantidade de um elemento traço é aumentada em relação à matriz original, convertendo-se a mesma em uma nova matriz, mais apropriada para a determinação. Tal processo resulta em aumento do sinal analítico, com melhor precisão e exatidão dos resultados obtidos (75).

O fator de recuperação de elementos traço (76) pode ser definido de acordo com a equação 10:

$$\text{Fator}_{\text{Rec}} = A_R/A_i \times 100 (\%) \quad (10)$$

onde  $A_R$  e  $A_i$  são as quantidades de massa ou concentração do analito recuperada e introduzida, respectivamente, na amostra.

## 1.7. Tratamento estatístico

A importância e precisão dos métodos estatísticos tradicionais, como o desvio padrão relativo (RSD) (75), é geralmente reconhecida no tratamento de resultados analíticos. No entanto, deve-se considerar que tais informações terão um valor

limitado se a análise das mesmas não incluir uma metodologia capaz de organizar, interpretar e analisar dados múltiplos e suas tendências de variabilidade.

Os recursos gerados pelo uso crescente de instrumentos analíticos modernos, interfaciados a programas computacionais, produzem uma variedade de informações que requerem o uso de ferramentas sofisticadas para o seu tratamento e interpretação. Neste sentido, a Quimiometria é uma área destinada a otimizar procedimentos analíticos e que atende tais necessidades, pois viabiliza a análise de dados químicos de natureza multivariada.

Para ilustrar o emprego das técnicas quimiométricas podemos citar os experimentos envolvendo análise espectrofotométrica com muitos componentes que, tradicionalmente, são realizadas utilizando-se um reagente específico para cada componente, ou pela separação de interferentes. As concentrações dos compostos de interesse são obtidas pela resolução de equações simultâneas que nem sempre fornecem resultados compatíveis. Nestes casos, o uso da Quimiometria impulsionou a pesquisa sobre análises simultâneas, com tratamento estatístico capaz de processar sinais complexos e identificar problemas relacionados a linha base (77,78).

As análises relacionadas a determinação de metais pesados em amostras ambientais têm sido implementadas pela aplicação das técnicas quimiométricas, sendo possível a obtenção das relações entre as amostras e suas variáveis, bem como a avaliação das principais tendências de variabilidade de parâmetros como concentração, pH, salinidade e sazonalidade (79-81).

A análise exploratória visa extrair o máximo de informações de uma tabela de resultados experimentais, que é convertida em gráficos que explicitam a relação entre as amostras e as variáveis. A Análise de Componentes Principais (PCA) pode ser aplicada para transformar dados complexos em informações importantes e mais relevantes, buscando agrupar as variáveis altamente correlacionadas numa nova variável, denominada componente principal. A Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA), associada a primeira, ajuda a definir a análise, agrupando as amostras de acordo com sua similaridade (80-82).

## 2. PROPOSTA DE TRABALHO

A importância dos recursos hídricos para a manutenção da vida no planeta tem levado cada vez mais pesquisadores a estudar a dinâmica dos ambientes aquáticos naturais, com especial atenção aos perigos da contaminação resultante da acumulação de metais pesados nesses sistemas.

Tendo em vista a necessidade de estudos contínuos, com aplicação de técnicas sensíveis e capazes de detectar concentrações cada vez menores de espécies metálicas em águas naturais, foram programados diversos experimentos utilizando as técnicas de voltametria de redissolução anódica e catódica adsortiva, cuja instrumentação é bastante acessível e de fácil manutenção. O objetivo principal foi a obtenção de um conjunto de parâmetros eletroquímicos adequados à quantificação da concentração dos íons de metais cádmio, chumbo, cobre e zinco em amostras de águas costeiras, de diferentes locais da costa catarinense.

Antes da etapa de otimização dos parâmetros voltamétricos foram programados estudos com o objetivo de acompanhar a fotodegradação da matéria orgânica, que é um interferente em análises voltamétricas. Posteriormente, seguiram-se vários experimentos em amostras sintéticas, com diferentes eletrólitos de suporte e variando condições tais como eletrodo de trabalho, pH, potencial e tempo de pré-concentração. Após a validação das técnicas efetuaram-se os processos de amostragem, pré-tratamento e determinação da concentração de metal total dissolvido nas amostras naturais.

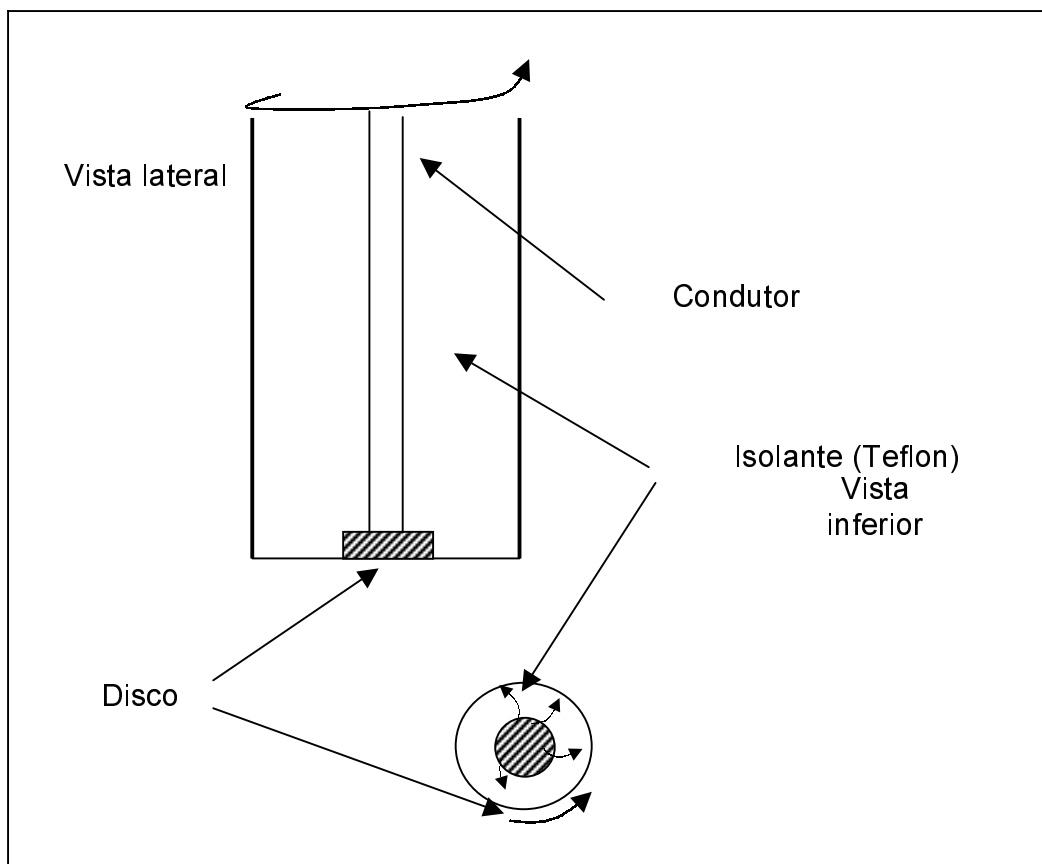
### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Instrumentação

##### 3.1.1. Sistema voltamétrico

Utilizou-se Potenciostato PAR 263 A, interfaciado a um microcomputador 486 DX100 e equipado com uma célula de vidro, com capacidade para aproximadamente 10 mL de amostra, composta por um conjunto de três eletrodos: indicador ou de trabalho, referência (Ag/AgCl; KCl saturado) e contra-eletrodo (fio de platina).

Durante as análises foram empregados os seguintes eletrodos de trabalho: Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE), integrante de um sistema de eletrodo de mercúrio EG-G PAR modelo 303A, constituído por um reservatório de mercúrio, conectado a um capilar de vidro e Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE). O Eletrodo de Filme de Mercúrio foi depositado *in situ* e *ex situ*, formado por um eletrodo rotatório RDE, EG-G PAR modelo 616, com substrato de carbono vítreo (diâmetro aproximado de 3 mm). O conjunto que representa o MFE está representado na Figura 2.



**Figura 2** – Eletrodo de disco rotatório, com substrato de carbono vítreo, para análises com Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE)<sup>a</sup>

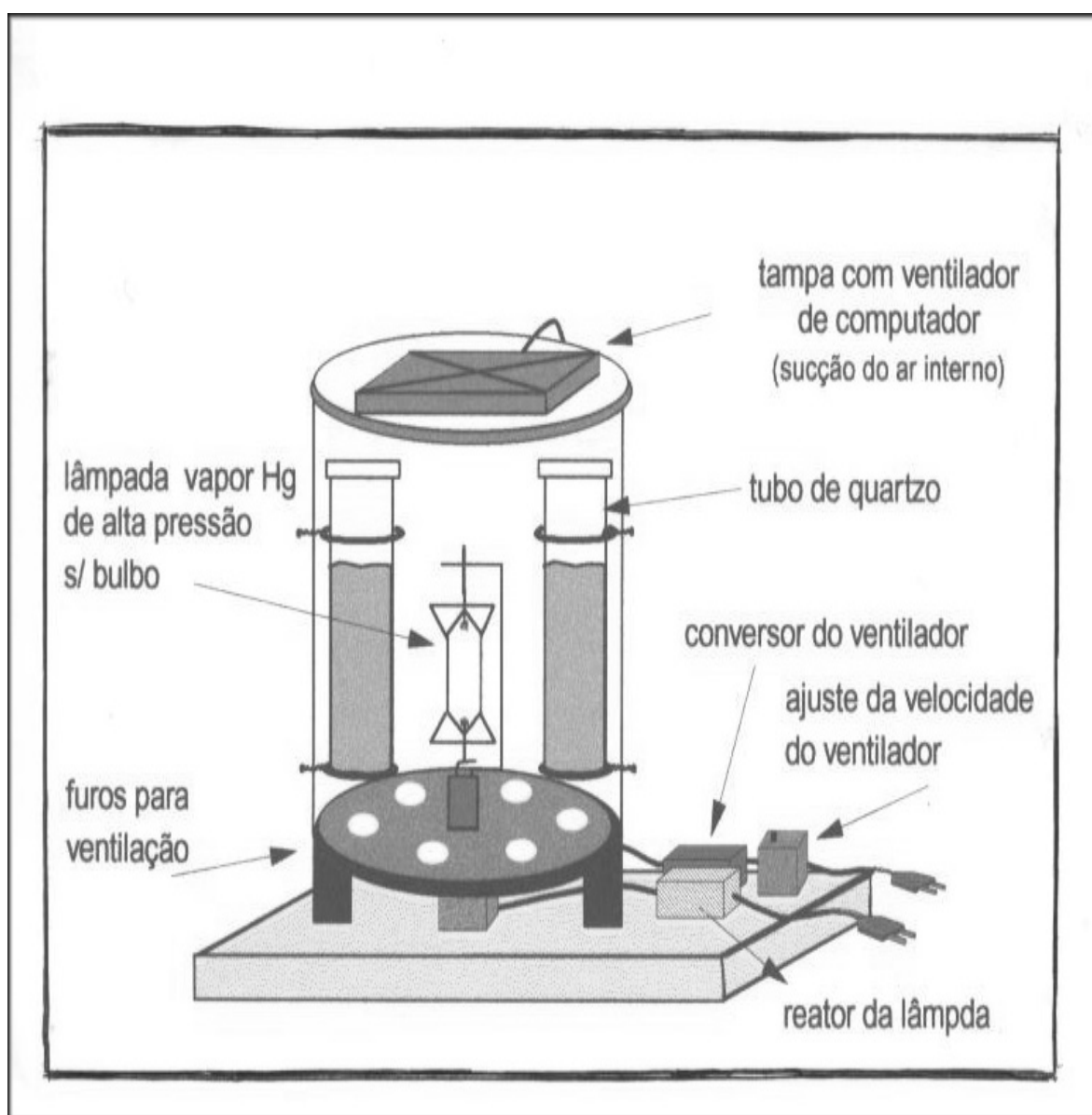
<sup>a</sup> Adaptado de WANG, Joseph (35).

### 3.1.2. Digestor ultravioleta

O digestor ultravioleta, esquematizado na Figura 3, foi construído por Campos e colaboradores (83), a partir de um tubo de aço inoxidável medindo 20 cm de altura e 12 cm de diâmetro, onde internamente foram fixados, de forma equidistante, cinco suportes para tubos. No centro, sobre uma base perfurada que permite a entrada de ar, foi instalada uma lâmpada de vapor de mercúrio (HPL-N), Philips, de 125 W, com o bulbo externo removido para uma melhor irradiação de luz ultravioleta (UV).

Tubos de quartzo providos de tampa e medindo 15 cm de altura, 1,9 cm de diâmetro interno e 2,5 cm de diâmetro externo, com capacidade prática superior a 30 mL, foram utilizados.

Na parte superior do equipamento foi adaptado um ventilador (sucata de computador) para promover refrigeração através da exaustão de ar, sendo a velocidade controlada por um conversor acoplado ao sistema. A exaustão impede o aquecimento excessivo do líquido que está sendo irradiado, evitando perda de massa por evaporação.



**Figura 3** – Digestor ultravioleta, construído e otimizado para a fotodemposição da matéria orgânica.



### 3.1.3. Análises por fluorescência

Empregou-se um Fluorímetro da marca Perkin Elmer, modelo EFLS5B e cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm, para avaliação da fotodegradação da matéria orgânica presente em soluções de ácido húmico (AH) comercial.

### 3.1.4. Medições de pH

As medições de pH durante os experimentos e logo após a realização das coletas foram efetuadas em potenciômetro e eletrodo de vidro combinado da marca Orion, modelo 720 A.

### 3.1.5. Medições de condutividade

Foi utilizado um condutivímetro da marca Jenco, modelo 1671, contendo uma célula de vidro com dois eletrodos de platina. A constante da célula (k) é igual a  $1,0 \text{ cm}^{-1}$ .

## 3.2. Reagentes

Nos trabalhos relacionados a otimização do digestor UV utilizou-se: ácido húmico (AH) comercial, marca Aldrich, com composição 38,4% C, 4,3% H e 0,28% N; cloreto de sódio, sulfato de magnésio heptahidratado e bicarbonato de sódio da marca Merck, para o preparo de solução de água do mar artificial; peróxido de hidrogênio da Merck, na concentração  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , adicionado a solução de AH  $8 \text{ mg C L}^{-1}$  para avaliação do poder oxidante do  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Para a preparação do filme de mercúrio empregou-se ácido nítrico bidestilado em coluna de quartzo, como eletrólito suporte. Adicionalmente, foram utilizados os reagentes cloreto mercúrico e tiocianato de amônio, ambos de grau analítico.

Ácido nítrico foi empregado como eletrólito suporte em análises com amostras sintéticas e na acidificação de amostras naturais.

Nas análises realizadas pelo método de adição de padrão utilizaram-se soluções estoque 1000 ppm Spetrosol, Merck, dos padrões dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco.

Soluções estoque do ligante 8-hidroxiquinoleína, marca ANALAR R-BDH, foram preparadas para as determinações de cobre(II), por Voltametria de Redissolução Catódica Adsorbtiva (ACSV). Ácido clorídrico e solução amoniacal, purificados por destilação isotérmica, foram também empregados em análises por ACSV.

Para as medições da salinidade prática foi empregado cloreto de potássio, da Merck, para calibração do condutivímetro.

### 3.3. Metodologia

#### 3.3.1. Cálculo da Salinidade Prática

As medições de condutividade das amostras de água costeira foram realizadas tendo em vista o cálculo da salinidade prática. Inicialmente, procedeu-se a calibração do condutivímetro com solução padrão de KCl, que por definição possui salinidade prática (S) igual a 35. A mesma foi preparada com 32,4356 g em uma massa de 1 kg de solução. Os dados obtidos foram aplicados em uma relação denominada razão de condutividade ( $R_t$ ) apresentada na equação 11:

$$R_t = C_{\text{amostra}} / C_{\text{KCl}} \quad (11)$$

onde  $C_{\text{amostra}}$  corresponde a condutividade da amostra natural e  $C_{\text{KCl}}$  é a condutividade da solução padrão de KCl.

A salinidade prática das amostras de água costeira, expressa em partes por mil (‰), é obtida efetuando-se os cálculos referentes às equações 12 e 13, que incluem termos constantes para o ajuste da temperatura (24):

$$S = a_0 + a_1 R_t^{1/2} + a_2 R_t^2 + a_3 R_t^{3/2} + a_4 R_t^2 + a_5 R_t^{5/2} + \Delta S \quad (12)$$

onde  $\Delta S$  é indicado pela equação (13):

$$\Delta S = (t-15) / [(1 + 0,0162 (t-15) \cdot (b_0 + b_1 R_t^{1/2} + b_2 R_t^2 + b_3 R_t^{3/2} + b_4 R_t^2 + b_5 R_t^{5/2})] \quad (13)$$

Os termos constantes das equações (12) e (13) têm os seguintes valores:

$a_0=0,0080$ ;  $a_1=-0,1692$ ;  $a_2=25,3851$ ;  $a_3=14,0941$ ;  $a_4=-7,0261$ ;  $a_5=2,7081$

$b_0=0,0005$ ;  $b_1=-0,0056$ ;  $b_2=-0,0066$ ;  $b_3=-0,0375$ ;  $b_4=0,0636$   $b_5=-0,0144$

### 3.3.2. Protocolo de limpeza dos recipientes de coleta

Inicialmente realizou-se a lavagem de garrafas de polietileno (capacidade para 0,5 e 2 litros, respectivamente). Posteriormente as mesmas foram acondicionadas em solução de  $\text{HNO}_3$  aproximadamente  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , durante um período de duas semanas.

Em seguida, os recipientes foram enxaguados e preenchidos com água desionizada, permanecendo de molho até as vésperas da coleta, quando então foram esvaziados, secos e envoltos em sacolas de plástico. Para a filtração das amostras utilizaram-se filtros de membrana de acetato, com porosidade média de  $0,45 \mu\text{m}$ , previamente lavados com solução de  $\text{HCl}$  5%. A acidificação com  $\text{HNO}_3$  pH 2,0 (primeira e segunda coletas) e  $\text{HCl}$  pH 2,0 (terceira coleta) foi realizada tendo em vista as determinações de metal dissolvido total, após irradiação com luz ultravioleta durante 4 horas.

Após a filtragem e acidificação as amostras foram guardadas em sacos plásticos, para minimizar os riscos de contaminação e, finalmente, estocadas em congelador, até o momento das análises.

Durante as análises os materiais necessários, tais como células de vidro, frascos com água desionizada, reagentes e amostras foram manuseados com o auxílio de luvas de polietileno descartáveis.

### 3.3.3. Localização dos pontos de amostragem

Os mapas com os pontos de coleta foram obtidos junto ao setor de Espacialização Agroambiental da Empresa de Pesquisa Agropecuária – EPAGRI, através do software *Art View GIS 3.2 (Geographic Information System)*.

Amostras de água de superfície, coletadas na Baía de Babitonga, em novembro de 1999, foram retiradas de cinco pontos, distribuídos próximo da Lagoa do Saguaçu (pontos 1 e 2) e dos rios Cubatão e Palmital (pontos 3, 4 e 5), conforme ilustrado no mapa do Anexo 1.

A Baía de Babitonga situa-se na Região Norte do Estado de Santa Catarina, próxima ao município de Joinville e ao Porto de São Francisco do Sul. É um local que está sujeito ao aporte de poluentes, pois recebe resíduos urbanos, industriais e os gerados em atividades portuárias.

Na segunda e terceira etapas de amostragem os pontos de coleta foram definidos em função de parâmetros como densidade demográfica e transporte de efluentes, gerados pelas populações próximas à Baía Sul. As coletas foram realizadas em janeiro de 2001 e em janeiro de 2002, durante a alta temporada. No Anexo 2 apresenta-se o mapa com a localização de quatorze pontos, distribuídos ao longo da Baía Sul. Neste mapa também está situado o ponto referente a amostra coletada em janeiro de 2003, na Ponta do Coral.

### 3.3.4. Digestão da matéria orgânica por irradiação UV

A fotodegradação do material orgânico foi realizada em todas as análises, com o objetivo de minimizar interferências provocadas pela matéria orgânica dissolvida (MOD) presente em águas naturais. A presença dessas substâncias, associadas aos metais dissolvidos nas amostras naturais, origina complexos que

interferem nas análises voltamétricas, com detecção apenas da fração eletroquimicamente lábil do metal e diminuição da intensidade do sinal obtido.

A construção de um digestor ultravioleta de baixo custo e posterior otimização das condições de utilização do mesmo foram realizadas em nosso laboratório, com o propósito de acompanhar os processos de fotodegradação da MOD presente em soluções de ácido húmico (AH) comercial e posterior avaliação da concentração de cobre em amostras de águas naturais de ambientes costeiros da Ilha de Santa Catarina (83).

De forma similar às substâncias húmicas (SH) que compõem a matéria orgânica natural o AH apresenta elevada massa molar e grande sensibilidade à incidência da radiação UV. Por este motivo o mesmo foi escolhido como composto modelo, a ser utilizado no preparo das soluções analisadas durante a otimização do digestor.

Antes de dar início às análises das soluções sintéticas de AH procedeu-se a avaliação da porcentagem de perda de massa em função da temperatura, durante experimentos de irradiação de água desionizada, que envolveram também diferentes ajustes para a velocidade de rotação do ventilador acoplado à tampa do digestor. As velocidades de rotação testadas foram de 9, 7 e 6 rotações por minuto (rpm), verificando-se que sua diminuição provocou aumento na temperatura das amostras. Não se observou perda de massa das soluções irradiadas por períodos de até 4 horas, a uma temperatura de aproximadamente 70 °C. Considerando que a taxa de oxidação de uma solução 8 mgC L<sup>-1</sup> de AH, irradiada a temperatura de aproximadamente 40 °C, foi reduzida em até quatro vezes, ajustou-se a velocidade de rotação do ventilador de modo a obter uma temperatura de aproximadamente 70 °C, em todos os experimentos.

Uma solução estoque de AH, preparada na concentração de 60 mgC L<sup>-1</sup>, foi mantida em refrigerador por no máximo três meses e a partir da mesma foram efetuadas diluições sucessivas. Na seqüência, foram avaliados os espectros de

emissão de amostras de ácido húmico 4, 8 e 15 mgC L<sup>-1</sup>, com o objetivo de verificar os parâmetros de excitação e de emissão a serem aplicados nas análises fluorimétricas. O acompanhamento dos espectros de emissão foi realizado em comprimentos de onda de excitação ( $\lambda_{exc}$ ) de 313 e 370 nm, respectivamente.

Verificou-se que os espectros de emissão cujo  $\lambda_{exc}$  foi mantido em 313 nm apresentaram melhor definição. Como os máximos de intensidade de fluorescência foram obtidos em 441 nm escolheu-se este comprimento de onda para acompanhar o desempenho do digestor nas etapas posteriores.

Os parâmetros de fluorescência selecionados para as análises subseqüentes foram os seguintes:  $\lambda_{exc}$  igual a 313 nm e comprimentos de onda de emissão ( $\lambda_{em}$ ) variando entre 330 e 600 nm. A largura da fenda de excitação foi igual a 10 nm e a de emissão mantida em 2,5 nm.

Para avaliar-se a eficiência da lâmpada de mercúrio utilizada na construção do digestor, acompanhou-se a diminuição do sinal analítico de fluorescência para amostras de ácido húmico (AH) 4, 6, 8, 12 e 30 mgC L<sup>-1</sup> que foram submetidas a irradiação em triplicata.

Para o estudo do efeito do meio salino sobre a degradação do ácido húmico preparou-se 1 litro de solução de água do mar sintética. A amostra, com salinidade prática equivalente a 34,2 apresentou concentração final de AH igual a 8 mgC L<sup>-1</sup>, à qual foram adicionados 32 g de NaCl, 14 g de MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O e 0,2g de NaHCO<sub>3</sub>.

O estudo do comportamento do oxigênio na decomposição da matéria orgânica presente em águas naturais foi realizado preparando-se soluções de AH 8 mgC L<sup>-1</sup> e submetendo-se as mesmas a irradiação. Uma alíquota foi mantida como controle e às demais adicionou-se 10 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e uma corrente de N<sub>2</sub>, respectivamente.

### **3.3.5. Otimização das técnicas de redissolução: análises por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV) utilizando Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE)**

### 3.3.5.1. Obtenção de parâmetros voltamétricos para análises de chumbo(II)

Os procedimentos mencionados a seguir foram adotados nas análises utilizando Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), com eletrodo de mercúrio do tipo HMDE, a fim de obter condições adequadas à detecção dos íons de metais chumbo, cobre e zinco em amostras naturais.

Primeiramente, o conjunto de eletrodos foi lavado e enxaguado com água destilada e desionizada e, após as determinações, o eletrodo de trabalho foi lavado com HCl 5% v/v para retirar resíduos de metais remanescentes. As amostras foram purgadas com nitrogênio gasoso, durante 10 minutos, antes de cada análise e por mais 30 segundos a cada pré-concentração.

Nas investigações que envolveram o estudo do tempo e do potencial de pré-concentração do metal analisado os resultados obtidos foram tomados a partir da altura da corrente de pico, mantendo-se constantes os seguintes parâmetros: velocidade de varredura igual a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso igual a 50 ms e tempo de equilíbrio igual a 30 s.

Amostras sintéticas de  $\text{NaNO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , acidificadas com  $\text{HNO}_3$  a pH 2,0 foram utilizadas para escolha do tempo de pré-concentração de íons  $\text{Pb(II)}$ . Adicionou-se quantidades de  $\text{Pb}^{2+}$  necessárias para obter concentrações  $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e  $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Através da técnica de Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), com Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE) foram realizadas análises empregando-se os seguintes parâmetros voltamétricos: potencial de pré-concentração igual a  $-750 \text{ mV}$ ; faixa de potencial de redissolução compreendida entre  $-750$  a  $-250 \text{ mV}$ , além das demais condições estabelecidas previamente.

Em seguida, a otimização do potencial de pré-concentração para análises de  $\text{Pb(II)}$  foi realizada em amostra sintética de  $\text{HNO}_3$  a pH 2,0 com adição de  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ , utilizando-se os parâmetros indicados previamente e tempo de pré-concentração de 5 minutos, com a faixa de potencial de redissolução compreendida entre  $-750$  e  $-250 \text{ mV}$ .

### 3.3.5.2. Obtenção de parâmetros para análises de zinco(II)

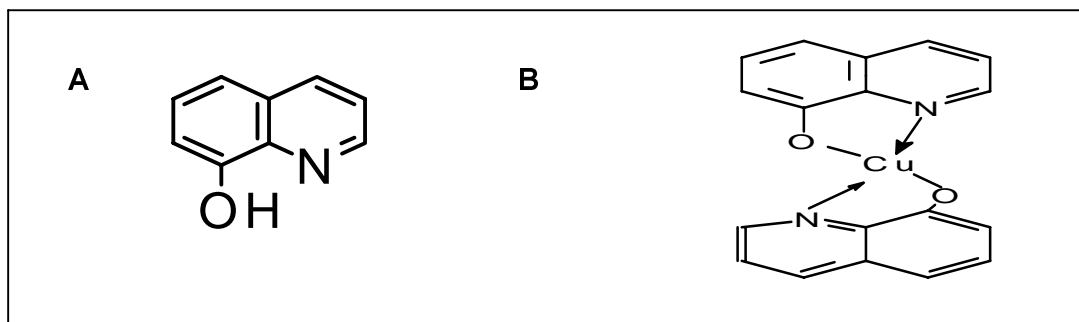
Para a escolha de parâmetros voltamétricos para análises de zinco estudou-se a variação da corrente em função do tempo de pré-concentração do metal, em amostra contendo  $\text{HNO}_3$  a pH 2,0 e 7,0  $\text{n mol L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ . O potencial de pré-concentração foi fixado em  $-1300 \text{ mV}$ , com intervalo de potencial de varredura compreendido entre  $-1250$  e  $-700 \text{ mV}$ . Os parâmetros tempo de equilíbrio, velocidade de varredura, altura e largura do pulso foram aqueles especificados no item 3.3.5.1.

### 3.3.6. Otimização de parâmetros para detecção de cobre(II) por Voltametria de Redissolução Catódica Adsorptiva de Pulso Diferencial (DPACSV), com Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE)

A detecção de cobre(II), utilizando a técnica de DPASV, tornou-se inviável devido a interferências ocasionadas pela proximidade do potencial de meia-onda do cobre em relação ao potencial do mercúrio, com sobreposição de sinais e falta de reprodutibilidade dos resultados. Estudos visando a avaliação de cobre em amostras naturais, por Voltametria de Redissolução Catódica Adsorptiva de Pulso diferencial (DPACSV), foram desenvolvidos com utilização do ligante 8-hidroxiquinoleína.

Para a otimização de parâmetros para análise de cobre(II) foram realizados experimentos com amostras sintéticas, com o ligante 8-hidroxiquinoleína. Esta substância apresenta as características: fórmula molecular  $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ , constante de dissociação básica ( $K_b$ ) igual a  $3,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  e constante de formação com cobre ( $K_{\text{CuL}_2}$ ) igual a  $5,75 \times 10^{16} (\text{mol L}^{-1})^{-2}$ . Devido a sua grande afinidade com o íon cobre(II), este ligante tem sido empregado em trabalhos relacionados a especiação de metais traço na água do mar (12,84). Na Figura 4 são apresentadas as fórmulas do ligante (L) e do complexo metal-ligante ( $\text{ML}_2$ ).





**Figura 4** – (A): Fórmula estrutural do ligante 8-hidroxiquinoleína; (B): Fórmula do complexo 8-hidroxiquinolinato de cobre (12).

Nos estudos relacionados a otimização de procedimentos para a detecção de cobre(II) por DPACSV, o valor da corrente foi tomado a partir da altura da corrente de pico de redissolução do analito. Os parâmetros voltamétricos mantidos constantes foram os seguintes: velocidade de varredura igual a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de  $50 \text{ mV}$ , largura do pulso igual a  $50 \text{ ms}$  e tempo de equilíbrio igual a  $10 \text{ s}$ . Aplicou-se uma corrente de  $\text{N}_2$  às amostras durante 10 minutos, antes de cada análise e por mais 30 segundos a cada pré-concentração.

Para a escolha das condições adequadas às análises em amostras naturais foram preparados diferentes tipos de amostras sintéticas para avaliar a concentração de ligante, pH, potencial e tempo de pré-concentração do analito.

Inicialmente, estudou-se o efeito da concentração do ligante sobre a corrente de redissolução do cobre, em solução de água do mar sintética e em solução aquosa de  $\text{NaCl } 35 \text{ ‰}$ . Em ambas as situações adicionou-se  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  às soluções, antes de iniciar as análises.

Nos experimentos realizados visando a determinação da faixa de concentração de ligante adequada para análises em água Milli-Q procurou-se a melhor sensibilidade para a corrente de pico.

Quanto ao ajuste do pH, inicialmente as análises foram realizadas em amostras sintéticas contendo  $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de 8-hidroxiquinoleína a pH 11. Posteriormente, o pH foi ajustado para 9,0 após a realização de um experimento em que avaliou-se a corrente de pico em função do pH, através de adições sucessivas de  $\text{HCl}$  concentrado a uma solução amoniacal pH 11, contendo  $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de 8-

hidroxiquinoleína. Além dos parâmetros voltamétricos já indicados foram utilizados: potencial de pré-concentração de  $-350$  mV; tempo de pré-concentração de  $110$  s e varreduras de potencial compreendidas entre  $-250$  e  $-800$  mV.

### **3.3.7. Procedimentos para determinação de chumbo(II) por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso diferencial (DPASV), com Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) depositado *in situ***

A escolha do eletrodo de trabalho é geralmente influenciada pela faixa de concentração do analito e pelos limites de detecção esperados nas determinações. Quando a técnica permite alcançar limites de detecção abaixo de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  o Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) pode ser uma boa opção.

Os experimentos com MFE envolveram inicialmente a formação *in situ* para determinação de íons chumbo(II) em amostras naturais. Antes de iniciar cada análise aplicou-se um fluxo de nitrogênio gasoso sobre as amostras, para eliminar o oxigênio dissolvido na água e evitar reações de formação de óxidos na superfície do eletrodo. Ao final de cada varredura procedeu-se a uma limpeza eletroquímica do eletrodo, durante  $60$  segundos, num potencial de condicionamento estipulado em aproximadamente  $+600$  mV.

Na primeira seqüência estudou-se a influência da concentração de íons  $\text{Hg}^{2+}$  na corrente de pico do analito ( $\text{Pb}^{2+}$ ) durante a formação do filme de mercúrio. Utilizou-se solução aquosa  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  e  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de íons  $\text{Pb}^{2+}$ .

Em todos os procedimentos analíticos foram mantidos constantes os seguintes parâmetros: velocidade de varredura igual a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de  $50$  mV, largura do pulso igual a  $50$  ms e tempo de equilíbrio igual a  $15$  s.

As etapas de pré-concentração do analito foram realizadas nas seguintes condições: tempo de purga de  $15$  s, tempo de condicionamento igual a  $300$  s, potencial de condicionamento de  $-1000$  mV, com varreduras de potencial situadas

na faixa de -800 a +600 mV. A agitação das soluções foi efetuada ajustando-se a velocidade de rotação do eletrodo de disco rotatório em 1500 rotações por minuto.

Considerando a importância do íon tiocianato sobre a reprodutibilidade das análises de chumbo, os parâmetros acima foram adotados na avaliação do potencial de pré-concentração do analito em solução aquosa preparada com  $7,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de tiocianato e  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ . Na mesma sequência, realizou-se a determinação do tempo de pré-concentração adequado para análises com MFE depositado *in situ*, mantendo-se os parâmetros já utilizados, porém variando-se o tempo de 60 a 1200 s. As soluções aquosas sintéticas utilizadas neste estudo apresentaram a mesma composição quanto às concentrações de tiocianato e de  $\text{Pb}^{2+}$ , conforme já especificado, porém a concentração de  $\text{Hg}^{2+}$  foi ajustada em  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

### **3.3.8. Procedimentos para determinação de chumbo(II) por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), com Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) depositado *ex situ***

#### **3.3.8.1. Formação do filme de mercúrio depositado *ex situ***

O primeiro requisito necessário para a utilização da técnica de ASV, com MFE depositado *ex situ*, é a escolha de parâmetros para a formação do filme de mercúrio. Desta forma, o tipo de substrato para a deposição do filme e a formação de uma superfície eletroativa, com razoável estabilidade, são condições importantes para a confiabilidade dos resultados.

A partir dos resultados obtidos em estudos com Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) depositado *in situ* procedeu-se a escolha dos parâmetros a serem adotados na formação do MFE depositado *ex situ*. As condições selecionadas, com algumas modificações, foram as seguintes: solução  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{HNO}_3$  a pH 2,0 como eletrólito. Aplicação de um potencial de deposição igual a -700 mV, tempo de

deposição de 20 minutos e tempo de equilíbrio de 15 s. A velocidade de varredura foi mantida em  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , a altura do pulso em 50 mV e a largura do pulso igual a 50 ms.

A soluções para deposição do filme foram inicialmente purgadas durante 5 minutos e por mais 30 segundos, imediatamente antes do condicionamento do filme. A velocidade de rotação do eletrodo rotatório foi fixada em 500 rotações por minuto (rpm), para facilitar a formação de um filme mais homogêneo.

A seleção destes parâmetros é justificada pela necessidade de se obter filmes mais resistentes, visando a possibilidade de análises mais prolongadas e está amparada na literatura, onde há referências a respeito da utilização de 10 a 20 minutos para formação do filme de mercúrio depositado *ex situ* (85,86) e concentração de  $\text{Hg}^{2+}$  com valores próximos do utilizado no presente trabalho.

### **3.3.8.2. Parâmetros voltamétricos utilizados nas análises com Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) depositado *ex situ***

Para as análises com MFE depositado *ex situ* primeiramente procedeu-se a formação do filme de mercúrio, seguindo os procedimentos descritos no item 3.3.8.1.

Avaliações do potencial e do tempo de pré-concentração foram realizadas em solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  a pH 2,0 enriquecida com  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  fixando-se o tempo em 120 s e o potencial em  $-1100 \text{ mV}$ , tempo de equilíbrio igual a 5 s e intervalo de potencial de redissolução de  $-800$  a  $-150 \text{ mV}$ . A velocidade de rotação do eletrodo foi mantida em 1500 rpm, para prover condições de pré-concentração mais rápidas e eficientes. De forma análoga à preparação do filme de mercúrio, as amostras foram purgadas com nitrogênio gasoso, durante 5 minutos antes das análises e por mais 30 segundos a cada determinação.

Após esta etapa procedeu-se a determinação de  $\text{Pb(II)}$  contido em amostras sintéticas armazenadas em frascos de polietileno, seguindo os parâmetros de pré-concentração já estabelecidos. As análises foram realizadas com o objetivo de

avaliar possíveis alterações nas concentrações de chumbo(II) provocadas por adsorção do metal nas paredes dos recipientes.

Nesta etapa analítica foram preparadas soluções aquosas de  $\text{HNO}_3$  a pH 2,0,  $\text{NaCl}$  35 ‰ a pH 2,0 e  $\text{NaCl}$  35 ‰ pH 4,5. Para cada solução foram utilizados três frascos previamente limpos. Análises sucessivas foram realizadas por um período de seis meses, sendo que a cada 60 dias retirava-se uma alíquota para determinação da concentração de  $\text{Pb}^{2+}$  e em seguida as amostras retornavam ao congelador.

### **3.3.9. Parâmetros para determinação de zinco(II) por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), com eletrodo de filme de mercúrio (MFE) depositado *ex situ***

Os procedimentos relacionados a formação do filme de mercúrio e a escolha das amostras sintéticas foram os mesmos adotados para a otimização de parâmetros para detecção de  $\text{Pb(II)}$ . A preparação do filme de mercúrio foi realizada de acordo com as especificações do item 3.3.8.1.

Nos experimentos relacionados ao estudo do potencial de pré-concentração utilizou-se solução de  $\text{HNO}_3$  a pH 2,0 enriquecida com  $3,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$  e, para a avaliação do tempo de pré-concentração adicionou-se  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$  à amostra. As análises foram realizadas por DPASV, sendo adotados os seguintes parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura igual a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV e largura do pulso igual a 50 ms. No estudo do potencial de pré-concentração utilizou-se tempo de pré-concentração de 120 s e, no segundo caso, aplicou-se potencial de  $-1400 \text{ mV}$ , com varreduras de potencial no intervalo de  $-1200$  a  $-700 \text{ mV}$  para ambas as investigações.

### **3.3.10. Eliminação de interferências em análises de cádmio(II) em amostras sintéticas, utilizando a técnica de Voltametria de Redissolução anódica de Pulso diferencial (DPASV), com Eletrodo de filme de Mercúrio (MFE) depositado *ex situ***

Problemas de interferências provocados pela sobreposição de sinais de metais com alta concentração na amostra e com potencial de pico muito próximo ao do analito geralmente prejudicam as avaliações de cádmio.

Com o objetivo de minimizar as interferências foram preparadas amostras de  $\text{HNO}_3$  pH 2,0,  $\text{NaCl}$  35 ‰ pH 2,0 e de água do mar sintética, com adição de íons  $\text{Pb(II)}$  em excesso, na razão de concentração equivalente a  $89 \text{ nmol L}^{-1} \text{ Pb}^{2+}/1 \text{ nmol L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$  (87). Posteriormente, as mesmas foram analisadas pelo método de adição de padrão, utilizando-se a técnica de Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), sendo adotados os parâmetros: velocidade de varredura igual a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso igual a 50 ms, potencial e tempo de pré-concentração de  $-1100 \text{ mV}$  e 120 s, respectivamente, com varreduras de potencial no intervalo de  $-850$  a  $-50 \text{ mV}$ .

## **3.4. Determinação dos limites de detecção**

A determinação do limite de detecção foi efetuada várias vezes, até que se obtivessem condições de boa repetibilidade e alta sensibilidade para os picos de redissolução dos íons de metais chumbo, cobre e zinco.

Para as avaliações de chumbo(II) e zinco(II) adotou-se a técnica de Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), com MFE depositado *ex situ*, cujos parâmetros estão especificados nas seções 3.3.8.1 e 3.3.9, respectivamente.

Para a detecção de cobre(II), a técnica de Voltametria de Redissolução Catódica Adsorbtiva de Pulso Diferencial (DPACSV) foi empregada, utilizando-se o ligante 8-hidroxiquinoleína. Os parâmetros analíticos utilizados são mencionados na seção 3.3.6.

As análises foram efetuadas em água MQ, mantendo-se pH 2,0 para chumbo e zinco e pH 9,0 para o cobre. Considerou-se o desvio padrão de dez leituras consecutivas do branco, multiplicado por três e dividido pela inclinação da curva obtida por adição de padrão (88).

### **3.5. Validação das metodologias**

#### **3.5.1. Análise de água do mar costeira certificada**

O material certificado utilizado nas análises trata-se de água do mar costeira (CASS-4), adquirida do *National Research Council of Canada*, coletada a uma profundidade de 12 m e com salinidade 30,7. A amostra foi filtrada utilizando-se filtros com porosidade igual a 0,45  $\mu\text{m}$  e acidificada a pH 1,6. Os valores de concentração obtidos, pela aplicação de pelo menos duas técnicas independentes, foram expressos em microgramas por litro. Para a validação de zinco(II) utilizou-se a técnica de DPASV, com eletrodo de filme de mercúrio depositado *ex situ*, com análise direta das amostras logo após a preparação do filme de mercúrio.

No caso dos íons cobre(II) empregou-se a técnica de DPACSV e eletrodo de mercúrio de gota pendente. Adicionou-se  $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do ligante 8-hidroxiquinoleína à amostra certificada, ajustando-se o pH para 9,0 com adição de solução amoniacal.

As determinações foram efetuadas pelo método de adição de padrão, a partir de soluções estoque  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> dos metais analisados. Os parâmetros voltamétricos otimizados, expressos na Tabela 3, foram aplicados nas análises.

### **3.5.2. Aplicação da técnica de enriquecimento e recuperação**

Este procedimento foi utilizado para completar o processo de validação, sendo aplicado diretamente às técnicas de redissolução, com análise de uma amostra natural com subsequente enriquecimento e recuperação da mesma.

Adicionou-se uma quantidade conhecida dos íons de metais chumbo, zinco e cobre, a partir de uma solução de padrão contendo  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, a uma amostra de água do mar previamente analisada. A partir dos parâmetros especificados anteriormente, foram realizadas três determinações para cada metal, sendo empregado o método da adição de padrão, para a determinação da concentração de metal total, após a devida irradiação da amostra durante 4 horas, em fonte de irradiação UV. Da concentração final obtida foi subtraída a concentração do metal e calculada a porcentagem de recuperação da concentração do mesmo. Foram adotados os parâmetros definidos na Tabela 3.

### **3.6. Primeira etapa de amostragem: avaliação de Pb<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso diferencial (DPASV), com Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE)**

A técnica de DPASV, com eletrodo indicador do tipo HMDE, foi empregada na avaliação de cinco amostras de água de superfície da Baía de Babitonga, situada no Norte do Estado de Santa Catarina, conforme ilustrado no mapa do Anexo 1.



Logo após a chegada das amostras no laboratório as mesmas foram filtradas, acidificadas e armazenadas em congelador, até o momento da análise. Seguiu-se o protocolo de limpeza e pré-tratamento apresentado na Metodologia. Simultaneamente, uma parte do conteúdo de cada amostra foi separada e destinada às medições de pH e condutividade. A irradiação em fonte UV, durante 4 horas, permitiu a destruição da matéria orgânica e determinação de metal total dissolvido.

As análises por DPASV, utilizando HMDE, restringiram-se a determinação da concentração de metal total para chumbo(II) e zinco(II). Os parâmetros tempo e potencial de pré-concentração adotados para a determinação de Pb(II) foram 5 minutos e  $-1000$  mV, respectivamente. Para Zn(II) utilizou-se 5 min e  $-1200$  mV. Para ambos os metais também foram estabelecidos os seguintes parâmetros: velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms e tempo de equilíbrio igual a 30 s.

### **3.7. Segunda etapa de amostragem: análises de $\text{Pb}^{2+}$ em amostras de água costeira da Baía Sul, Ilha de Santa Catarina, por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), com Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) depositado *ex situ***

A aplicação da técnica de DPASV foi otimizada primeiramente para a determinação de  $\text{Pb}^{2+}$ . Os procedimentos relacionados a deposição do filme de mercúrio estão indicados na seção 3.3.8.1.

A coleta foi realizada em janeiro de 2001, envolvendo quatorze amostras de água de superfície. Após o retorno ao laboratório separou-se uma porção de cada amostra para avaliação de pH e condutividade, sendo que a outra passou por um processo de filtragem e acidificação, com posterior armazenamento em congelador. Antes das análises procedeu-se a irradiação em fonte de ultravioleta durante 4 horas, para determinação da concentração de metal total.

As análises de  $\text{Pb}^{2+}$  foram efetuadas utilizando-se tempo e potencial de pré-concentração de 120 s e  $-1000$  mV, respectivamente, com varreduras entre  $-800$  e  $-150$  mV. Além disso, utilizou-se: velocidade de varredura mantida em  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso em 50 mV, largura do pulso 50 ms e tempo de equilíbrio igual a 5 s.

As amostras foram inicialmente purgadas durante 10 minutos e por mais 30 s, imediatamente antes de cada determinação.

### **3.8. Terceira etapa de amostragem: análises de $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}$ em amostras de água costeira da Baía Sul, Ilha de Santa Catarina utilizando Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV) e Voltametria de Redissolução Catódica Adsorbtiva de Pulso Diferencial (DPACSV)**

A amostragem foi realizada um ano após a segunda etapa, ou seja, em janeiro de 2002, sendo coletadas amostras de água de superfície nos mesmos pontos considerados anteriormente. Foram realizadas as operações de pré-tratamento adotadas nas demais coletas, com determinação da salinidade prática e do pH.

Para a avaliação da concentração de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  empregou-se a técnica de Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), com Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) depositado *ex situ*. Para a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$ , aplicou-se Voltametria de Redissolução Catódica Adsorbtiva de Pulso diferencial (DPACSV), com adição de  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  do ligante 8-hidroxiquinoleína às amostras. Os parâmetros voltamétricos empregados estão indicados na Tabela 3.

### 3.9. Especificação de cobre(II)

Determinou-se, inicialmente, a concentração de cobre(II) em amostra sintética contendo ácido húmico (AH)  $8 \text{ mgC L}^{-1}$  e  $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de 8-hidroxiquinoleína (pH 9,0). Foram realizadas avaliações com a amostra sintética não irradiada e após irradiação UV, durante 4 horas.

Os parâmetros otimizados para detecção de cobre(II), indicados na seção 3.3.6, foram aplicados na análise de uma amostra de água costeira, coletada em 20/01/2003, na Baía Norte (Ponta dos Corais). A análise foi precedida de pré-tratamento especificado na Metodologia, com os parâmetros voltamétricos adotados nas análises anteriores.

### 3.10. Tratamento estatístico dos resultados obtidos na terceira etapa de amostragem

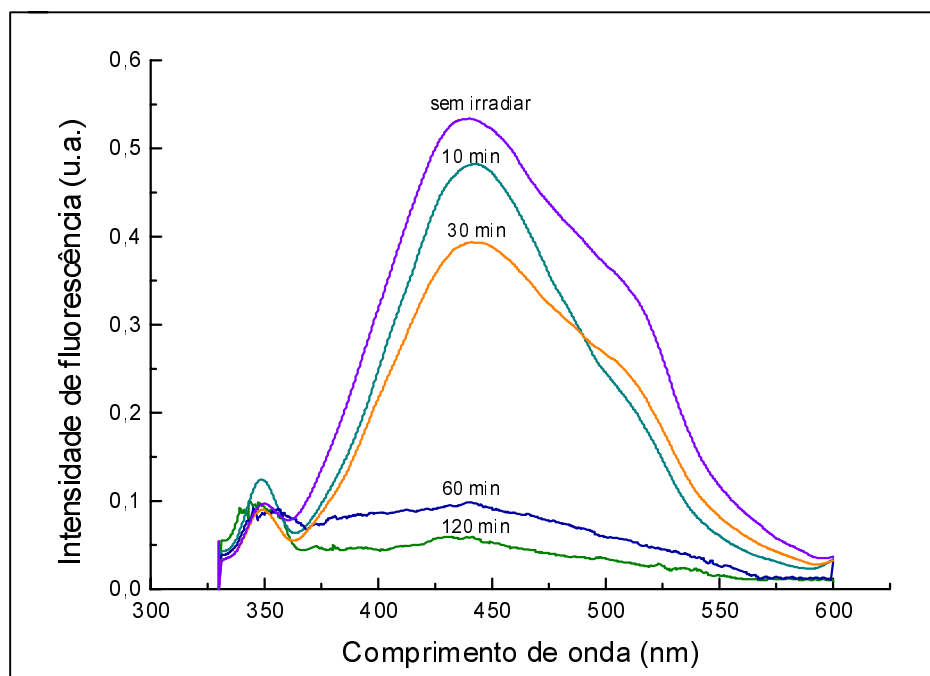
A interpretação dos resultados das análises de amostras de água costeira da Baía Sul foi efetuada pelo método de Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA), com utilização do *software Einsight*.

A análise exploratória foi aplicada às variáveis pH, salinidade e concentração de cobre, chumbo e zinco, com base nos resultados expressos na Tabela 8.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Otimização do digestor de ultravioleta

A otimização do digestor ultravioleta para decomposição de amostras de ácido húmico (AH) iniciou-se com a irradiação de uma solução de AH  $8 \text{ mgC L}^{-1}$ , conforme apresentado na Figura 5.

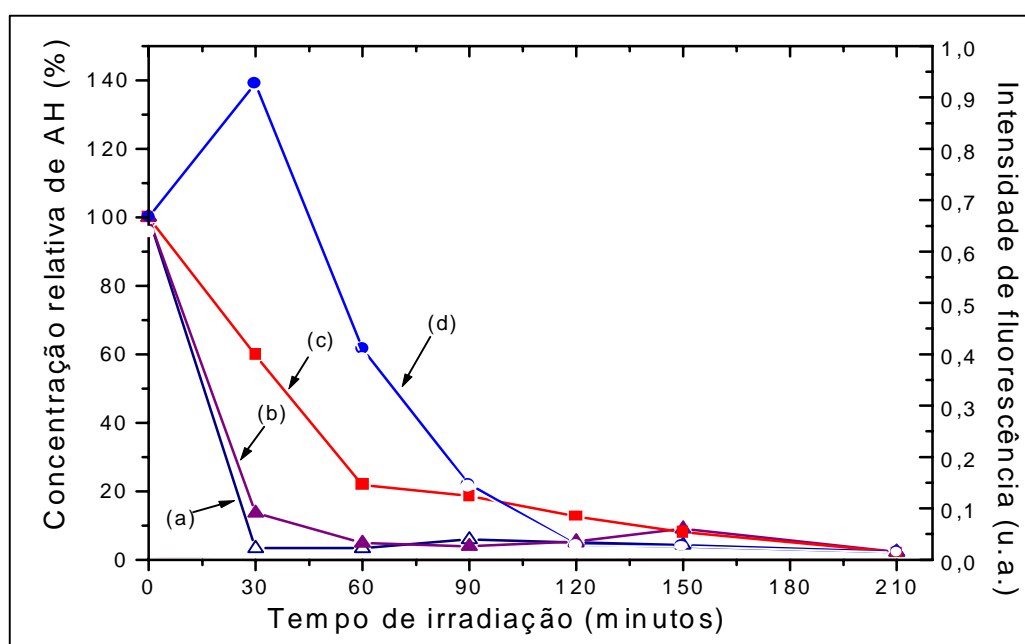


**Figura 5** – Espectros de emissão obtidos para a degradação de amostra sintética de AH  $8 \text{ mgC L}^{-1}$ , antes e após diferentes intervalos de irradiação. O sinal inicialmente obtido em 441 nm foi tomado como 100 % de amostra, sendo empregados os seguintes parâmetros:  $\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$ ; varreduras de 330 a 600 nm; fenda de excitação de 10 nm e fenda de emissão de 2,5 nm.

Observou-se, a partir da Figura 5, uma diminuição gradativa do sinal de fluorescência, evidenciando que após 2 horas de irradiação o espectro da solução

não diferiu do espectro da água desionizada, estimando-se que a concentração de carbono residual tenha atingido um valor inferior a  $0,01 \text{ mgC L}^{-1}$ . Tal consideração é pertinente, tendo em vista que o espectro obtido para uma solução de AH  $0,01 \text{ mgC L}^{-1}$ , utilizada na obtenção do limite de detecção da técnica, foi visualmente distinto do espectro da água irradiada após 4 horas, tanto em intensidade quanto em máximo de emissão.

Na Figura 6 são apresentados os resultados de experimentos relacionados a decomposição de amostras de AH contendo 4, 6, 8 e  $12 \text{ mgC L}^{-1}$ , respectivamente.

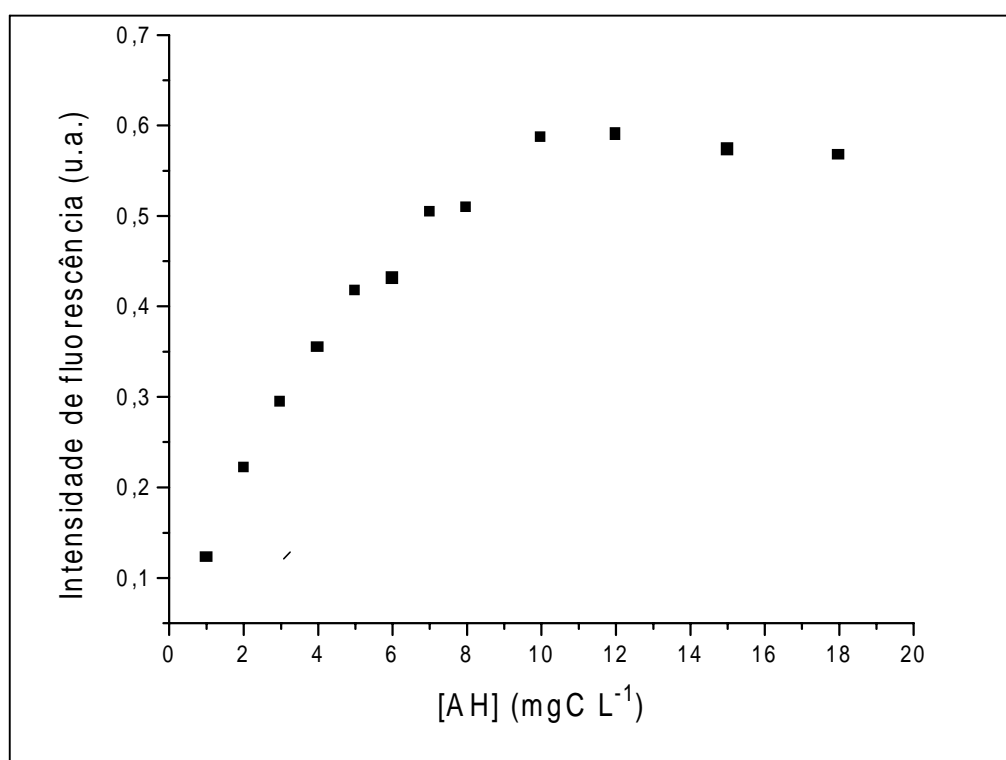


**Figura 6** – Porcentagem de concentração relativa e intensidade de fluorescência, em unidades arbitrárias, em função do tempo de irradiação. Amostras sintéticas de ácido húmico (AH), irradiadas em triplicata com as concentrações expressas em  $\text{mgC L}^{-1}$ : (a) 4; (b) 6; (c) 8; (d) 12. O sinal inicial de fluorescência foi tomado em 441 nm. Os demais parâmetros empregados foram:  $\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$ , varreduras de 330 a 600 nm, fenda de excitação de 10 nm e fenda de emissão de 2,5 nm.

De acordo com a Figura 6 pode-se verificar que 30 minutos foram suficientes para decompor cerca de 99% de AH  $4 \text{ mgC L}^{-1}$ . Para a solução de AH  $6 \text{ mgC L}^{-1}$  o digestor atingiu uma eficiência maior do que 98% após 1 hora de irradiação da amostra. As soluções de AH 8 e  $12 \text{ mgC L}^{-1}$  apresentaram, por sua vez, a mesma redução da intensidade de fluorescência somente após 2 horas de irradiação. Deve-

se considerar, também, que as intensidades de fluorescência verificadas para as soluções de AH 8 e 12 mgC L<sup>-1</sup> apresentaram considerável desvio padrão, o que evidencia uma grande variação na eficiência da digestão dessas amostras, provavelmente devido a quebra não uniforme na estrutura molecular dos compostos húmicos presentes. Ainda com relação a irradiação da solução de AH 12 mgC L<sup>-1</sup> a mesma apresentou aumento da intensidade de fluorescência após 30 minutos de irradiação, provavelmente devido a alta concentração de grupos fluoróforos na amostra, que promovem reabsorção da fluorescência emitida.

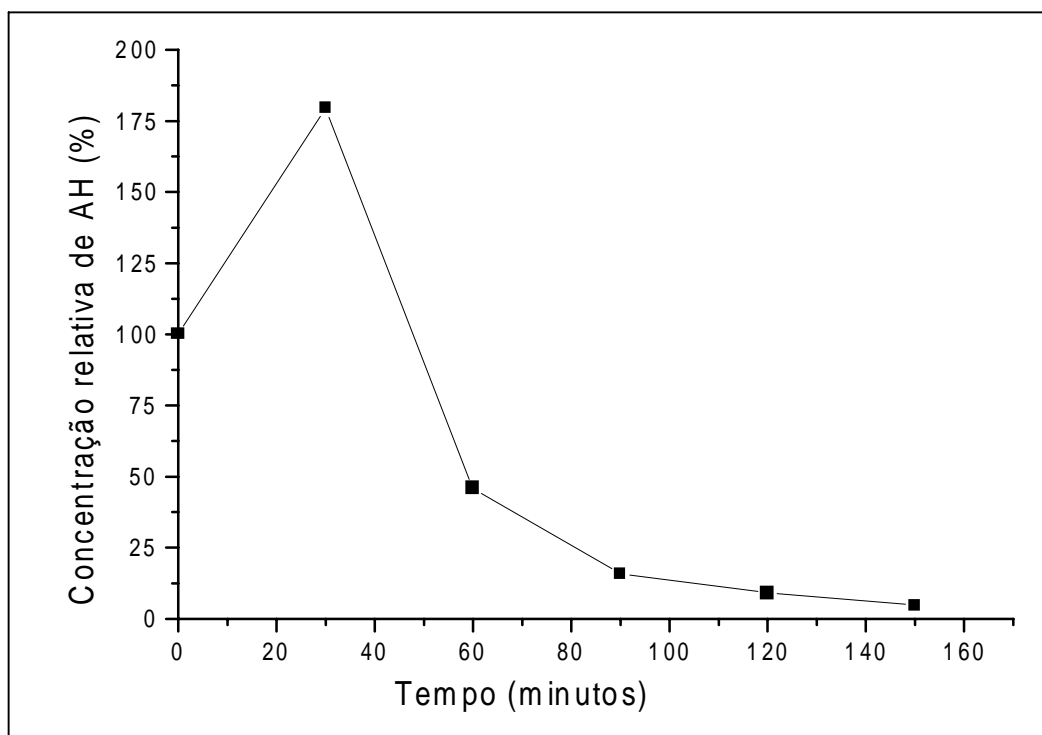
A curva de calibração apresentada na Figura 7 reúne os resultados de intensidade de fluorescência obtidos em função da concentração de ácido húmico.



**Figura 7** – Curva analítica para diferentes concentrações de ácido húmico. Intensidade de fluorescência de emissão em 441 nm (unidades arbitrárias). Os espectros de emissão foram obtidos com:  $\lambda_{exc} = 313$  nm, varreduras de 330 a 600 nm, fenda de excitação de 10 nm e fenda de emissão de 2,5 nm.

O perfil da curva analítica acima evidencia maior inclinação e maior sensibilidade para os primeiros pontos, indicando que soluções com concentração de AH acima de  $2 \text{ mgC L}^{-1}$  apresentam atenuação do sinal de fluorescência. A irradiação das mesmas deve promover a destruição de algumas estruturas moleculares, com reabsorção da fluorescência e, portanto, aumento da intensidade do sinal.

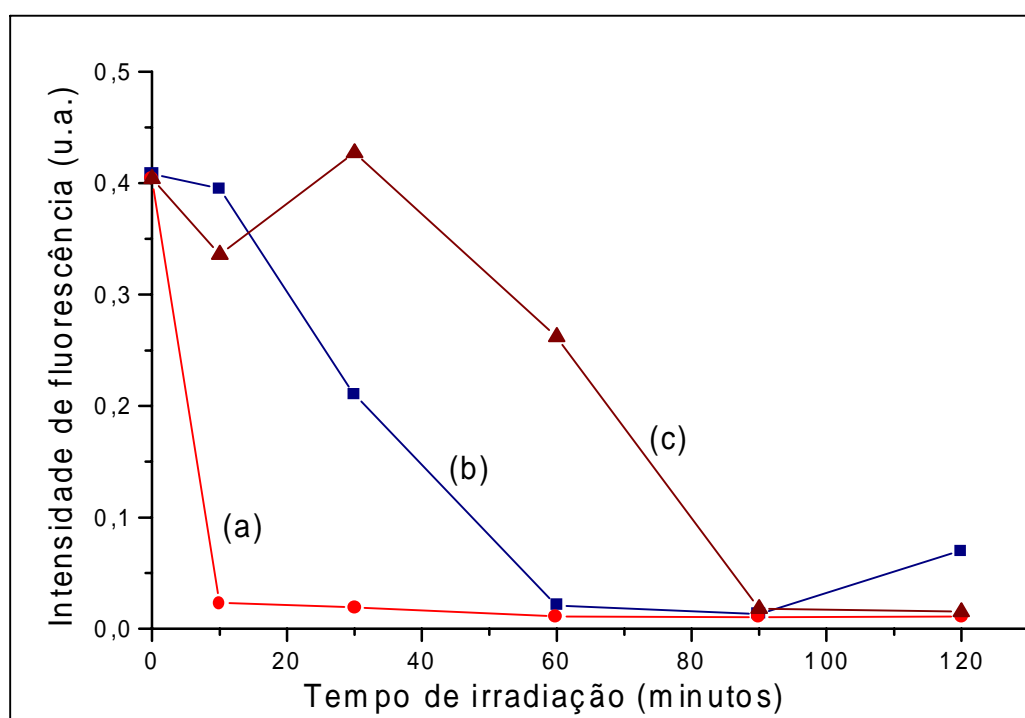
Considerando que o elevado teor de sal em amostras naturais pode inibir o processo de oxidação das estruturas moleculares, provavelmente devido a formação de complexos de grupos fluoróforos com metais presentes no analito, uma solução de água do mar sintética foi submetida a fotodecomposição, conforme ilustrado na Figura 8.



**Figura 8** – Concentração relativa em função do tempo de irradiação para amostra de ácido húmico  $8 \text{ mgC L}^{-1}$ , preparada em meio salino (salinidade equivalente a  $34,2 \text{ ‰}$ ). A irradiação das soluções foi realizada em triplicata, sendo adotados os seguintes parâmetros: sinal inicial de fluorescência fixado em  $441 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$ , varreduras de  $330$  a  $600 \text{ nm}$ , fenda de excitação de  $10 \text{ nm}$  e fenda de emissão de  $2,5 \text{ nm}$ .

De acordo com a Figura 8, a amostra sintética mostrou variação do sinal de fluorescência ao longo do processo, com aumento e atenuação, antes dos primeiros 60 minutos do início da irradiação.

Na Figura 9 são apresentados os resultados referentes ao desempenho do digestor na decomposição de amostras de AH  $8 \text{ mgC L}^{-1}$  contendo peróxido de hidrogênio e uma corrente de  $\text{N}_2$ , respectivamente.



**Figura 9** – Intensidade de fluorescência para amostras de AH  $8 \text{ mgC L}^{-1}$  irradiadas em triplicata: uma alíquota foi mantida como controle (b) e às demais foi adicionado  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (a) e uma corrente de  $\text{N}_2$  (c). O sinal inicial de fluorescência foi mantido em  $441 \text{ nm}$ . Os demais parâmetros analíticos foram fixados em:  $\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$ , varreduras de  $330$  a  $600 \text{ nm}$ , fenda de excitação de  $10 \text{ nm}$  e fenda de emissão de  $2,5 \text{ nm}$ .

A análise dos resultados apresentados na figura 9 permite que se comprove a importância do oxigênio na fotólise da matéria orgânica, com um aumento significativo da decomposição da solução contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  e uma queda na taxa de degradação na amostra previamente borbulhada com  $\text{N}_2$ . Deste modo, fica evidente



a importância dos radicais peróxido nos processos de fotólise, por atuarem como uma fonte de oxigênio molecular e de radicais hidroxila.

Para garantir a eficiência do digestor em amostras que apresentam altas taxas de carbono orgânico dissolvido (COD) soluções de AH  $30 \text{ mgC L}^{-1}$  também foram testadas. As amostras foram irradiadas na ausência e na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , constatando-se uma perda da intensidade de fluorescência de apenas 4%, após 7 horas de irradiação, para a solução sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 95%, para a solução contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

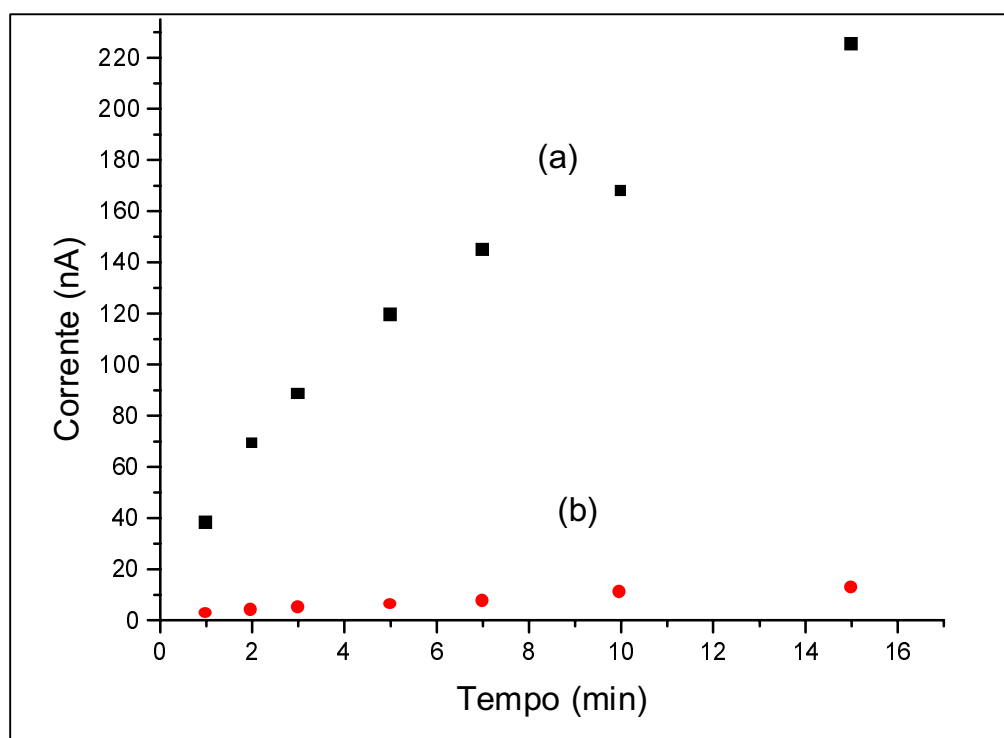
Finalmente, o mesmo digestor foi testado na irradiação de amostras de água de ambientes aquáticos distintos da Ilha de Santa Catarina, para a determinação da concentração de cobre lábil, cobre dissolvido total e cobre complexado com a matéria orgânica, por ACSV (83). A partir dos resultados obtidos na etapa de otimização do digestor, optou-se por irradiar as amostras durante 4 horas, para evitar a interferência de compostos orgânicos resistentes à fotodegradação. Os resultados evidenciaram grande aumento da concentração de cobre dissolvido após a destruição da matéria orgânica, sendo que a possibilidade de contaminação foi descartada após a realização de brancos antes e após a irradiação de alíquotas de água Milli-Q.

## **4.2. Detecção de Pb(II) e Zn(II) através da Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV) com Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE)**

### **4.2.1. Determinação de chumbo(II)**

As curvas de corrente em função do tempo de pré-concentração apresentadas na Figura 10 sugerem que as determinações de  $\text{Pb}^{2+}$  em amostras naturais, em condições similares às indicadas na Metodologia, poderão ocorrer com tempo de

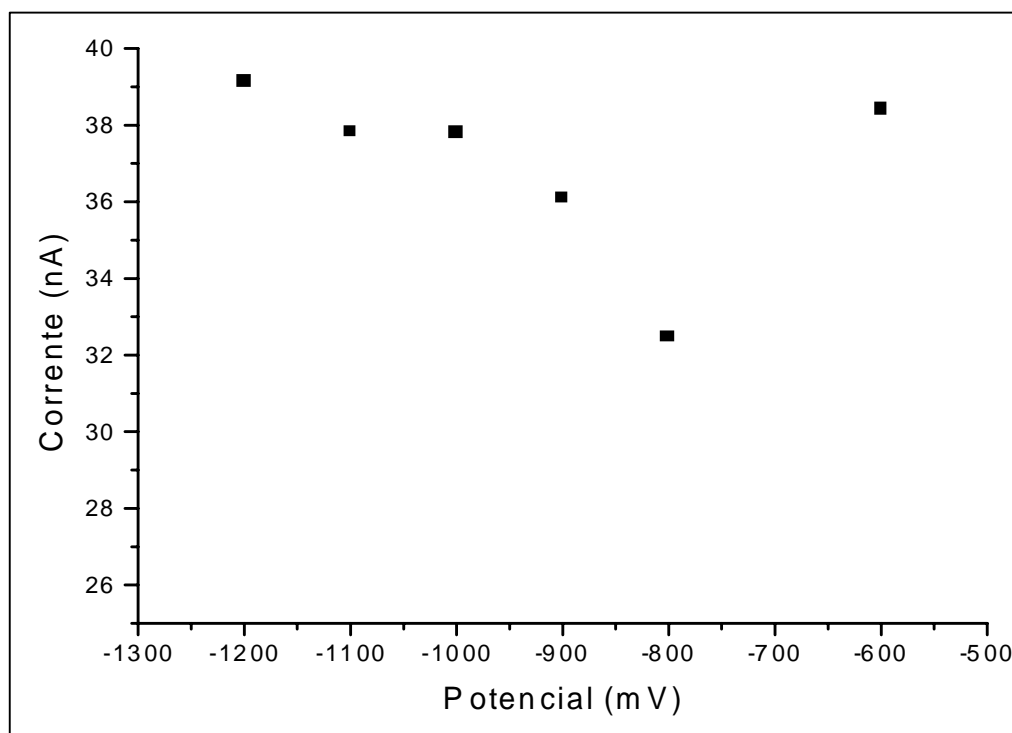
pré-concentração variando de 3 a 10 minutos, levando-se em consideração a magnitude do sinal analítico e o tempo dispensado para cada etapa de análise.



**Figura 10** – Efeito do tempo de pré-concentração sobre a corrente, utilizando-se DPASV e HMDE. Parâmetros voltamétricos: potencial de pré-concentração de -750 mV, velocidade de varredura igual a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio igual a 30 s e varreduras na faixa de -750 a -250 mV. Foram avaliadas amostras sintéticas de  $\text{NaNO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  pH 2,0 enriquecidas com íons  $\text{Pb}^{2+}$ , nas concentrações: (a)  $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e (b)  $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

Amostras aquosas de  $\text{NaNO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , acidificadas com  $\text{HNO}_3$  a pH 2,0 foram analisadas, fixando-se o tempo de pré-concentração em 10 minutos. Considerando-se que os brancos de reagentes apresentaram valores elevados para íons  $\text{Pb}^{2+}$  (entre 2 e  $6 \text{ nmol L}^{-1}$ ) eliminou-se o  $\text{NaNO}_3$  nas análises seguintes e diminuiu-se o tempo de pré-concentração para 5 minutos. A análise realizada em tais condições apresentou valor mais baixo para a concentração de  $\text{Pb}^{2+}$ , próximo de  $1 \text{ nmol L}^{-1}$ , confirmando a opção por tempo de pré-concentração mais curto e uso de apenas um eletrólito, no caso o ácido nítrico.

A variação da corrente de pico em função do potencial de pré-concentração para Pb(II) foi avaliada de acordo com os critérios apresentados na Metodologia e os resultados são apresentados na Figura 11.

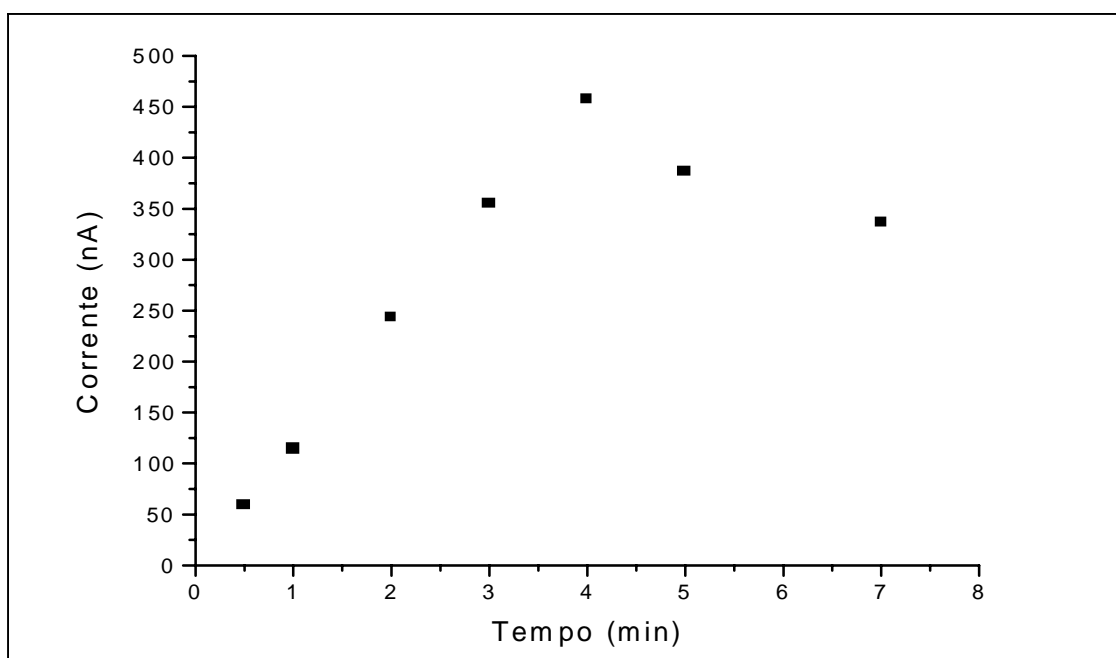


**Figura 11** - Efeito do potencial de pré-concentração sobre a corrente em amostra sintética contendo  $\text{HNO}_3$  pH 2,0, enriquecida com íons  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ . Utilizou-se DPASV e HMDE, e os seguintes parâmetros voltamétricos: tempo de pré-concentração de 5 minutos, velocidade de varredura igual a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio igual a 30 s e varreduras de potencial compreendidas entre  $-750$  e  $-250 \text{ mV}$ .

A análise da Figura 11 evidencia valores de corrente apreciáveis e aproximadamente constantes, na faixa de potencial compreendida entre  $-1250$  e  $-1000 \text{ mV}$ .

#### 4.2.2. Determinação de zinco(II)

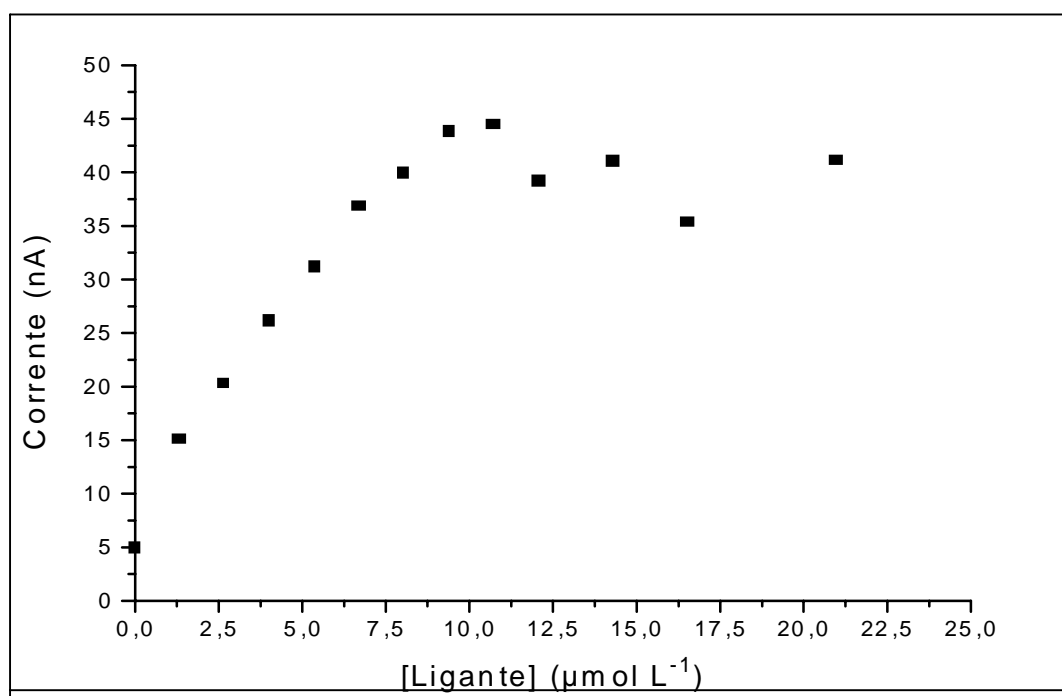
Na Figura 12 apresenta-se a curva obtida para a corrente de pico em relação ao tempo de pré-concentração. Observou-se um aumento linear na faixa de 0,5 a 4 minutos, favorecendo análises com menor tempo de pré-concentração. A corrente de pico de Zn(II) foi determinada em potencial de meia-onda de aproximadamente  $-1115$  mV.



**Figura 12** – Efeito do tempo de pré-concentração sobre a corrente. Solução  $7,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ , pH 2,0. Análise efetuada por DPASV, com HMDE. Parâmetros voltamétricos: potencial de pré-concentração de  $-1300$  mV, velocidade de varredura igual a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de  $50$  mV, largura do pulso de  $50$  ms, tempo de equilíbrio igual a  $30$  s e faixa de potencial de redissolução compreendida entre  $-1250$  e  $-700$  mV.

#### 4.2.3. Otimização da concentração de 8-hidroxiquinoleína para detecção de cobre(II)

Os experimentos de otimização utilizando NaCl 35 ‰ e água do mar sintética, mencionados na Metodologia, evidenciaram uma estabilização da corrente de pico, em concentrações de ligante 8-hidroxiquinoleína situadas na faixa de 10 a 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . O mesmo procedimento, realizado em água Milli-Q, porém sem adição de cobre, está ilustrado na Figura 13.

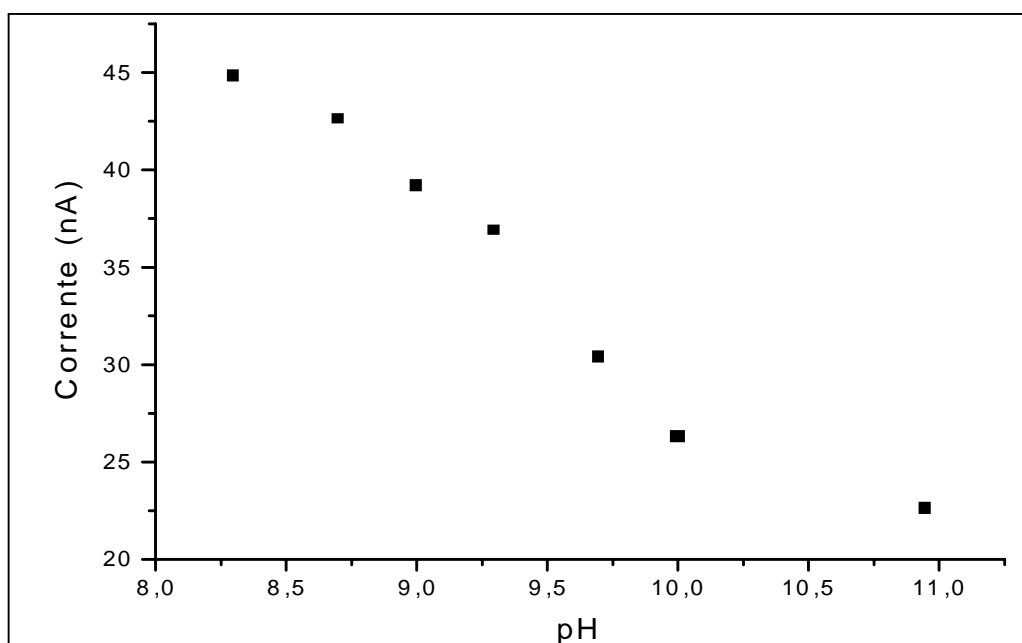


**Figura 13** - Variação da corrente em função da adição do ligante 8-hidroxiquinoleína, para amostra de água Milli-Q a pH 9,0 na ausência de íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Análises por DPACSV, com HMDE. Parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura igual a 50  $\text{mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso igual a 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s, potencial de pré-concentração de -350 mV, tempo de pré-concentração de 110 s e varreduras de potencial compreendidas entre -250 e -800 mV.

Ao contrário do que se observou para as amostras salinas, a curva acima indica que para a água Milli-Q o máximo de corrente de pico já pode ser alcançado com concentrações de ligante da ordem de 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Porém, considerando que

águas naturais geralmente apresentam um teor maior de cobre(II), nas análises utilizando água costeira adicionou-se  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  de 8-hidroxiquinoleína às amostras. Observou-se, também, que o potencial de meia onda do metal manteve-se próximo a  $-550 \text{ mV}$  em água Milli-Q e no intervalo de  $-480$  a  $-520 \text{ mV}$  nos experimentos com soluções salinas.

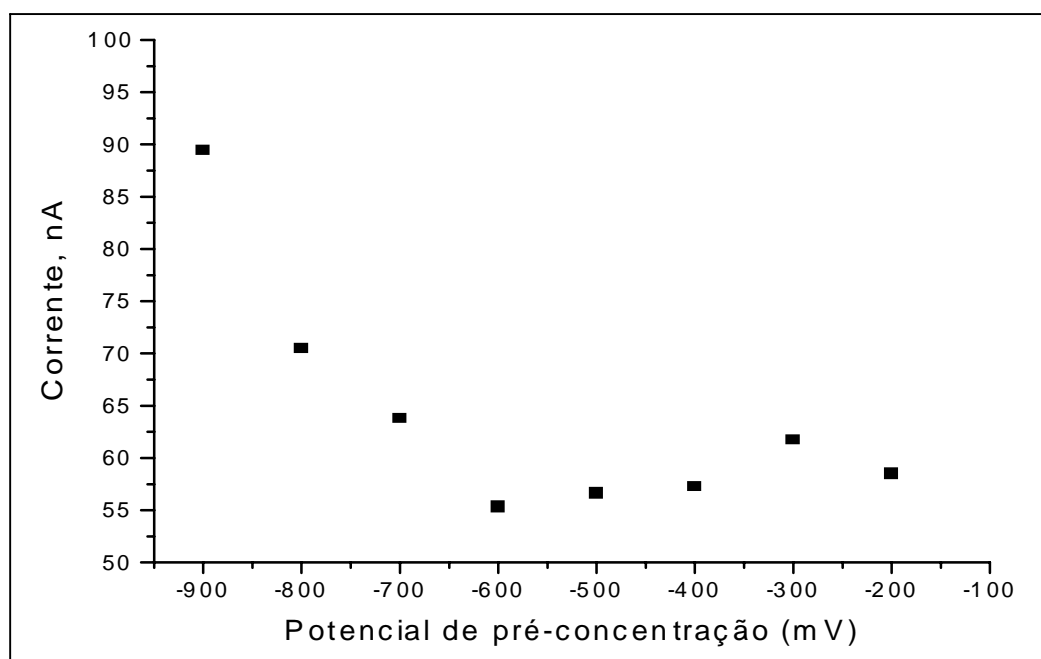
A curva corrente de pico em função do pH, expressa na Figura 14, foi obtida em experimento que constou da adição de HCl concentrado a uma solução amoniacal pH 11, enriquecida com  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  de 8-hidroxiquinoleína, conforme especificado no item 3.3.6.



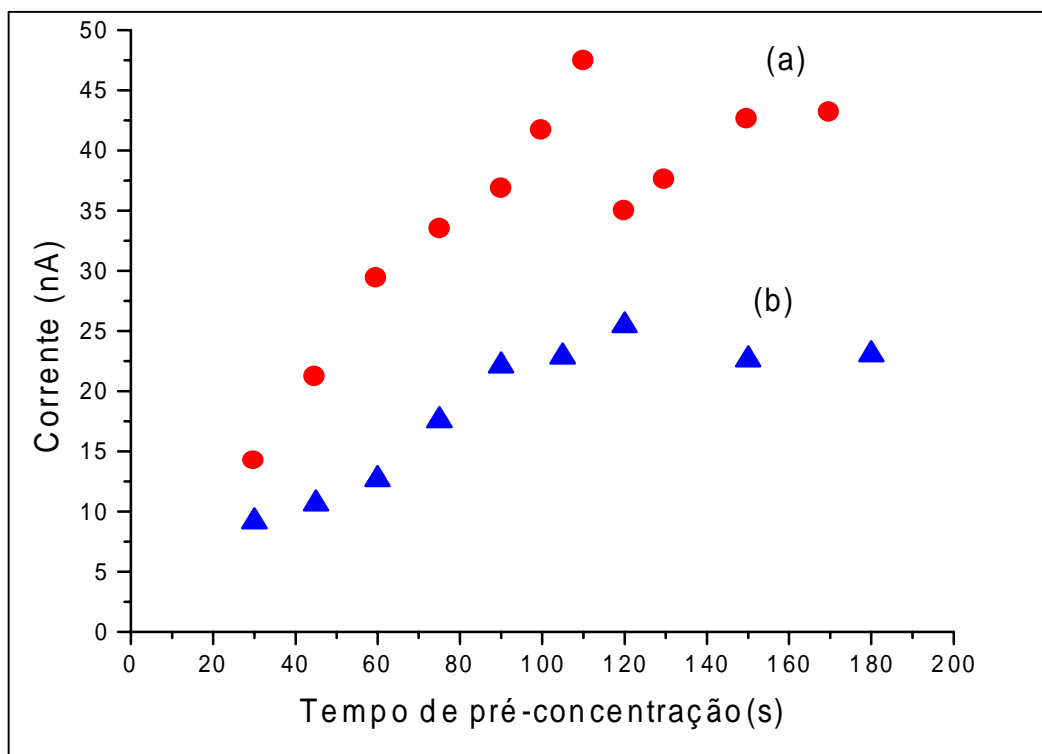
**Figura 14** - Variação da corrente em função do pH: adição de HCl a solução amoniacal pH 11, contendo  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  de 8-hidroxiquinoleína, preparada em água Milli-Q. Análises efetuadas por DPACSV, com HMDE. Parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura igual a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de  $50 \text{ mV}$ , largura do pulso igual a  $50 \text{ ms}$ , tempo de equilíbrio de  $10 \text{ s}$ , potencial de pré-concentração de  $-350 \text{ mV}$ , tempo de pré-concentração de  $110 \text{ s}$  e varreduras de potencial compreendidas entre  $-250$  e  $-800 \text{ mV}$ .

Observou-se maior sensibilidade na região de pH situada no intervalo de 8,25 a 9,25 confirmando-se a previsão inicial, a partir do logaritmo da constante de dissociação básica do ligante ( $K_b$ ).

Os experimentos utilizando NaCl 35 ‰ foram realizados com o objetivo de estudar o comportamento da corrente de pico em função do potencial e do tempo de pré-concentração do analito. Os resultados referentes ao estudo do potencial de pré-concentração estão expressos na Figura 15 e, para o tempo de pré-concentração, na Figura 16.



**Figura 15** – Corrente de pico em função do potencial de pré-concentração. Solução aquosa de NaCl 35 ‰, com  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  do ligante 8-hidroxiquinoleína, a pH 9,0, na presença de  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . Análises por DPACSV, com HMDE. Parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura igual a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso igual a 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s, tempo de pré-concentração de 90 s e varreduras de potencial compreendidas entre -200 e -700 mV.



**Figura 16** – Corrente de pico em função do tempo de pré-concentração obtida em análises por DPACSV com HMDE: solução aquosa de NaCl 35<sup>0</sup>/<sub>00</sub>, com 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de ligante, a pH 9,0: (a) na presença de 5,0  $\text{nmol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  e (b) na ausência de  $\text{Cu}^{2+}$ . Parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura igual a 50  $\text{mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio igual a 10 s, potencial de pré-concentração de -200 mV e varreduras de potencial na faixa de -200 a -800 mV.

Ficou evidente um valor de potencial de aproximadamente -300 mV para ser adotado nos experimentos subseqüentes. Com relação ao tempo de pré-concentração, a curva (a) da Figura 16, obtida na presença de cobre(II), evidencia uma região com grande dispersão, porém com tendência de patamar entre 90 e 160 segundos. Para a curva (b) pode-se concluir que 110 s é tempo suficiente para que o complexo metal-ligante seja adsorvido na gota de mercúrio, nas condições experimentais utilizadas.

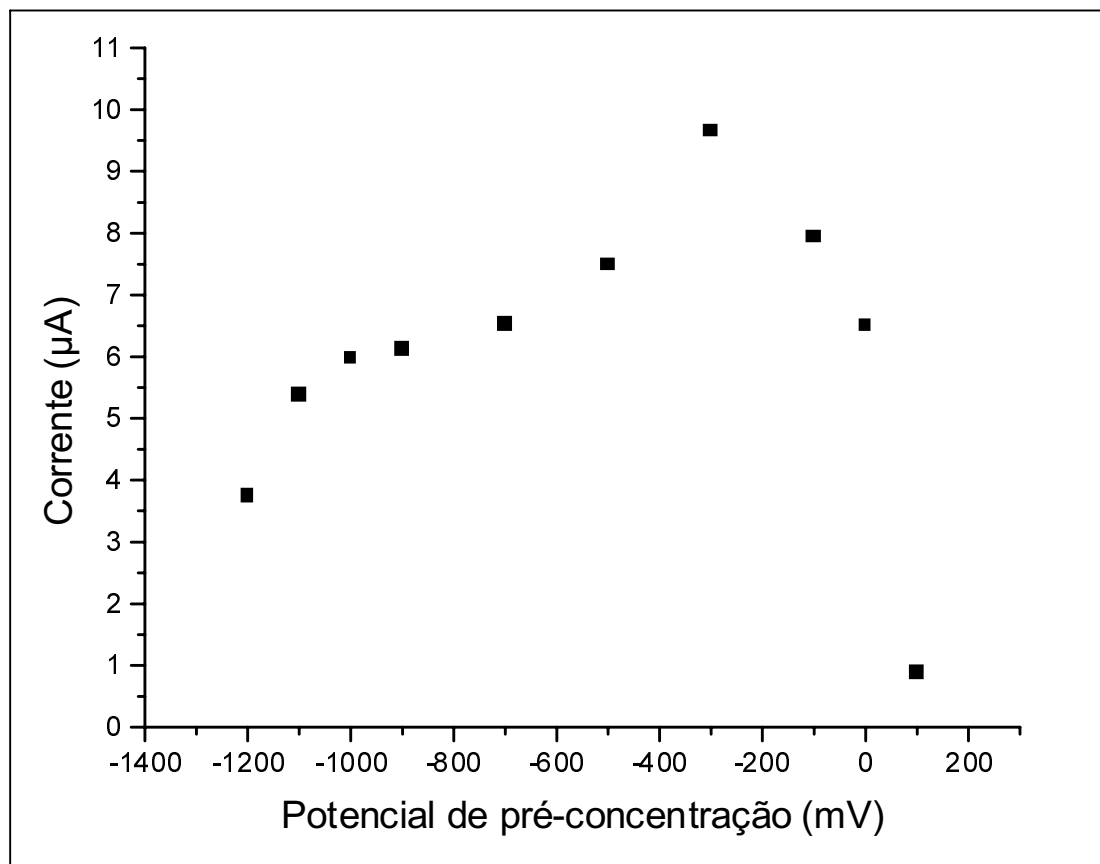
As análises de brancos de reagentes foram realizadas em solução 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de ligante, preparada com água destilada e desionizada, ajustada para pH 9,0. Os parâmetros voltamétricos compreenderam tempo de 110 s e potencial de pré-concentração de -300 mV, com varreduras entre -200 e -800 mV. Os resultados



obtidos para a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  variaram de 1 a 3  $\text{nmol L}^{-1}$ . Considerando que as análises em amostras sintéticas atingiram o objetivo esperado, os parâmetros acima foram selecionados para as determinações posteriores, com ligeiro acréscimo na concentração do ligante nas quantificações em amostras naturais.

#### **4.3. Análises de Pb(II) utilizando Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV) e Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) depositado *in situ***

O perfil da variação da corrente de pico em função do potencial de pré-concentração foi obtido na formação do filme de mercúrio depositado *in situ*, a partir de  $7,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de íons  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de tiocionato e  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ , conforme ilustrado na Figura 17.

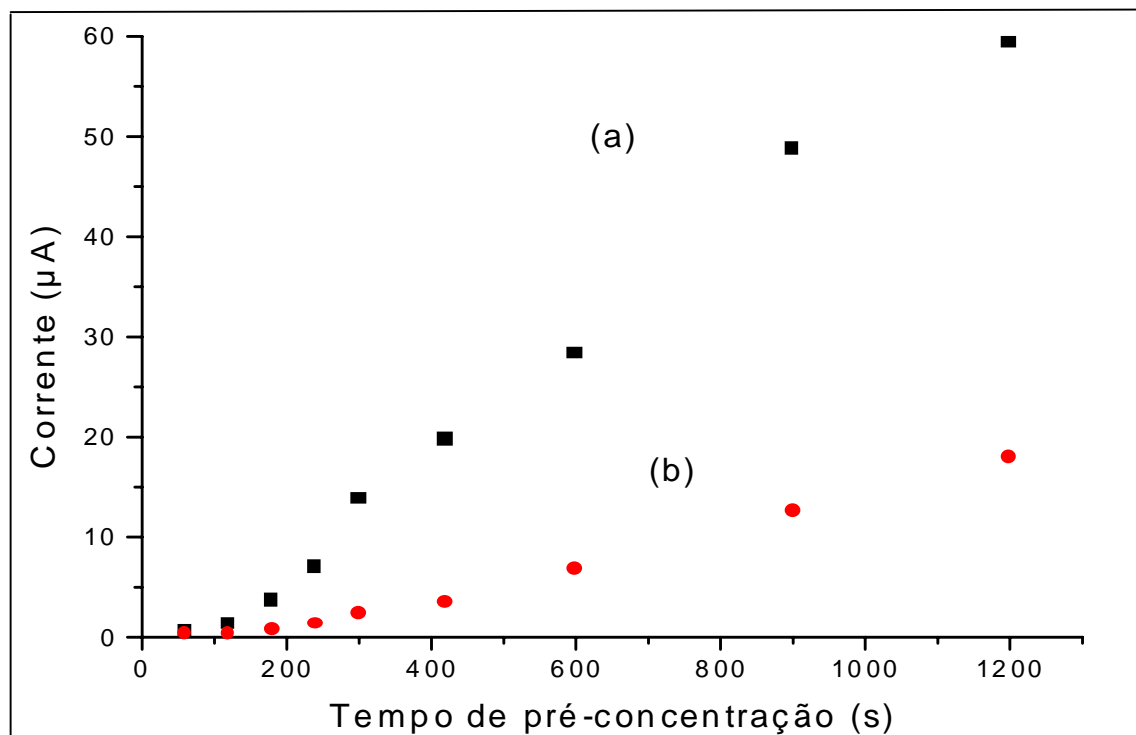


**Figura 17** – Corrente de pico em função do potencial de pré-concentração na formação do eletrodo de filme de mercúrio depositado *in situ*. Utilizou-se solução aquosa  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  e  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ . Análises por DPASV, com os seguintes parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura igual a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso igual a 50 ms; tempo de equilíbrio de 15 s, tempo de pré-concentração de 300 s, varreduras de potencial situadas na faixa de -800 a +600 mV.

Observou-se que a região de potencial compreendida entre -1000 e -700 mV exibe maior estabilidade, com grande sensibilidade para a corrente (expressa em microampere). Portanto, utilizou-se potencial igual a -1000 mV nos experimentos seguintes, uma vez que o potencial de condicionamento deve ser mais negativo do que o potencial de redissolução do metal analisado.

As curvas apresentadas na Figura 18 mostram os resultados obtidos para corrente de pico em função do tempo de pré-concentração, utilizando-se diferentes concentrações de  $\text{Hg(II)}$  na formação do filme de mercúrio. Observou-se que a sensibilidade é maior para análises efetuadas com concentração de  $\text{Hg}^{2+}$  da ordem de  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Além disso, a partir de um tempo de pré-concentração de 5 minutos

a curva (a) apresenta maior sensibilidade, indicando a possibilidade de análises mais prolongadas.



**Figura 18** - Corrente de pico em função do tempo de pré-concentração na formação do eletrodo de filme de mercúrio depositado *in situ*. Utilizou-se solução aquosa  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  e  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ , adicionando-se: (a)  $10^{-3}$  e (b)  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$ . Análises por DPASV, com os parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de  $50 \text{ mV}$ , largura do pulso igual a  $50 \text{ ms}$ , tempo de equilíbrio igual a  $15 \text{ s}$ , potencial de pré-concentração de  $-1000 \text{ mV}$  e varreduras de potencial na faixa de  $-800$  a  $+600 \text{ mV}$ .

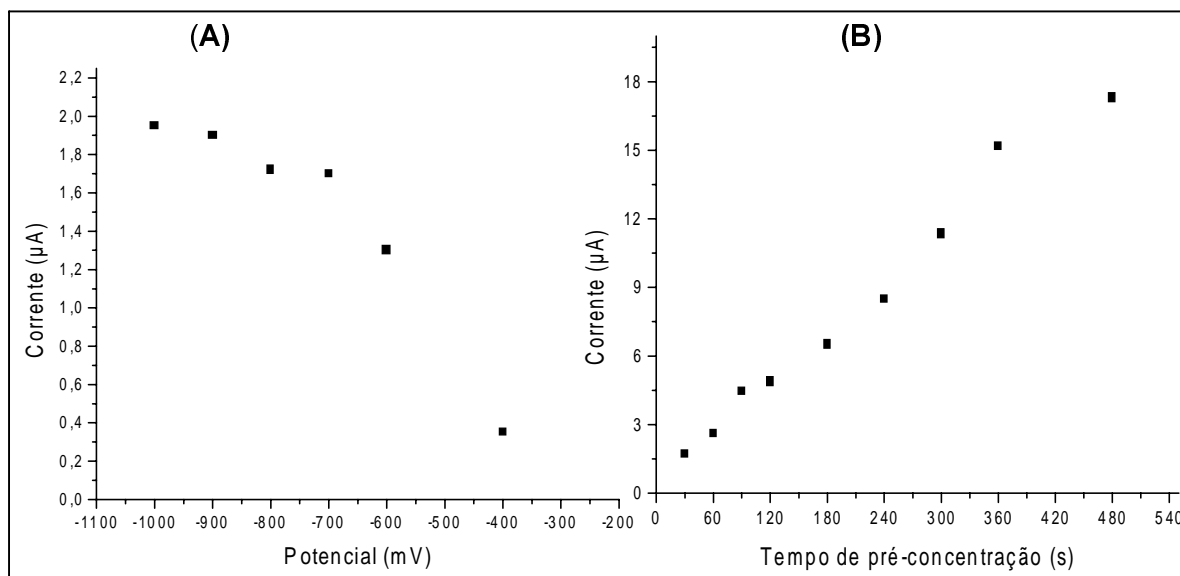
A título de complementação avaliou-se a influência da concentração de chumbo(II) na determinação do tempo de pré-concentração do analito. Foi preparada uma amostra contendo  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de tiocianato e  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$ , acidificada a pH 2,0. Os resultados destes experimentos, realizados na presença de  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  e na ausência deste analito, evidenciaram curvas com perfil semelhante, porém com um aumento mais pronunciado para a amostra enriquecida com Pb(II).

A motivação para a realização destas etapas de otimização foi devido ao fato de que o mercúrio é facilmente oxidado, particularmente na presença de ânions como tiocianato, que precipitam ou complexam Hg(I) ou Hg(II), melhorando a sensibilidade das análises e facilitando a remoção do filme. Em contrapartida, verificou-se a formação de cloreto mercurioso sobre a superfície do eletrodo, durante as análises de amostras naturais (47,48,85), devido a presença de espécies contendo o íon cloreto. Deve-se salientar, ainda, que a adição de tiocianato contribuiu para aumentar a contaminação das amostras, fato este comprovado por análises de branco de reagentes que apresentaram concentrações de  $Pb^{2+}$  ligeiramente altas.

#### **4.4. Parâmetros eletroanalíticos para análises por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), com eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) depositado *ex situ***

##### **4.4.1. Análises de chumbo(II)**

A preparação do filme de mercúrio depositado *ex situ* está detalhada na seção 3.3.9. Em seguida, análises do potencial e do tempo de pré-concentração foram efetuadas e os resultados são mostrados na Figura 19 (A e B).



**Figura 19** – (A): Corrente de pico em função do potencial de pré-concentração; (B): Corrente de pico em função do tempo de pré-concentração. Amostra de  $\text{HNO}_3$  a pH 2,0 enriquecida com  $5 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  e analisada por DPASV, com MFE depositado *ex situ*. Parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso igual a 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo e potencial de pré-concentração de 120 s e  $-1000 \text{ mV}$  e tempo de equilíbrio de 5 s.

A partir do perfil obtido na Figura 19(A) verifica-se que há uma região de potencial, compreendida entre  $-1100$  a  $-900 \text{ mV}$ , que exibe valores de corrente de pico praticamente constantes, porém significativos. Foi, portanto, selecionado um valor de  $-1100 \text{ mV}$  para o potencial de pré-concentração, a ser utilizado na etapa seguinte.

O perfil da curva apresentada na Figura 19(B), por sua vez, evidencia boa correlação dos pontos. Pode-se considerar que a região situada entre 30 e 120 segundos exibe maior sensibilidade, sendo mais indicada para análises relativamente rápidas e com pré-concentração eficiente do analito. Desta forma, foi adotado o tempo de 120 s para as determinações realizadas com esta metodologia.

#### 4.4.2. Avaliação de $Pb^{2+}$ em amostras sintéticas armazenadas em frascos de polietileno

A partir da necessidade de um controle e limpeza do material utilizado nas operações de amostragem e armazenamento, foram realizadas avaliações periódicas da concentração de  $Pb^{2+}$  em amostras sintéticas mantidas em frascos de polietileno, durante seis meses, seguindo os critérios mencionados na seção 3.3.8.2. Os resultados são apresentados na Tabela 1. As amostras analisadas estão dispostas na horizontal e os frascos A, B e C, com índices 0,1 e 2, referentes ao período de armazenamento, aparecem na vertical.

**Tabela 1** – Determinação da concentração de  $Pb^{2+}$  em amostras sintéticas armazenadas em frascos de polietileno. Média e desvio padrão referentes a três análises sucessivas, realizadas por DPASV, com MFE depositado *ex situ*. Parâmetros voltamétricos empregados: velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso igual a  $50 \text{ mV}$ , largura do pulso de  $50 \text{ ms}$ , tempo e potencial de pré-concentração de  $120 \text{ s}$  e  $-1100 \text{ mV}$ , tempo de equilíbrio de  $5 \text{ s}$  e intervalo de potencial de redissolução de  $-800$  a  $-150 \text{ mV}$ .

Período (dias)	Frasco <sup>a</sup>	$[Pb^{2+}]$ , $\text{nmol L}^{-1}$ $\text{HNO}_3$ pH 2,0	$[Pb^{2+}]$ , $\text{nmol L}^{-1}$ $\text{NaCl } 35^{0}_{00}$ pH 2,0	$[Pb^{2+}]$ , $\text{nmol L}^{-1}$ $\text{NaCl } 35^{0}_{00}$ pH 4,5
Início	A <sub>0</sub>	$5,0 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,5$	$3,8 \pm 1,6$
	B <sub>0</sub>	$4,0 \pm 0,5$	$5,0 \pm 1,0$	$2,7 \pm 0,7$
	C <sub>0</sub>	$2,7 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,7$	$2,9 \pm 1,0$
60	A <sub>1</sub>	$2,9 \pm 0,7$	$3,8 \pm 0,5$	$5,0 \pm 0,9$
	B <sub>1</sub>	$1,4 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,5$	$5,6 \pm 0,3$
	C <sub>1</sub>	$2,8 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,4$	$3,3 \pm 0,3$
180	A <sub>2</sub>	$0,7 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,5$	ND <sup>b</sup>
	B <sub>2</sub>	$2,6 \pm 0,4$	$2,8 \pm 0,1$	ND
	C <sub>2</sub>	$2,9 \pm 0,5$	$2,8 \pm 0,8$	ND

<sup>a</sup> Frascos: A, B e C

<sup>b</sup> ND= Não detectado

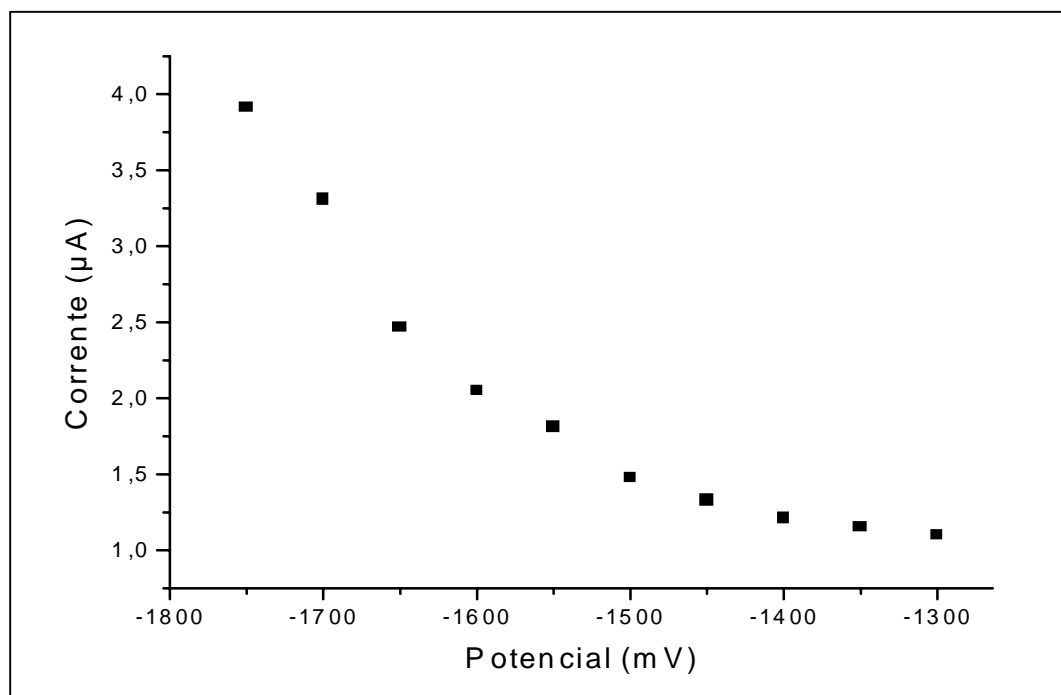
De modo geral observou-se pouca variação no teor de chumbo(II) durante o período de armazenamento das amostras. Houve pequena diminuição para as soluções de  $\text{HNO}_3$  pH 2,0 e as amostras de  $\text{NaCl}$  35<sup>0</sup>/<sub>00</sub> pH 2,0 praticamente não apresentaram alteração da concentração. Para  $\text{NaCl}$  35<sup>0</sup>/<sub>00</sub> pH 4,5 foram observados deslocamentos e falta de resolução dos picos de Pb(II). A explicação provável é a formação de clorocomplexos, que dificultaram o acesso do metal à superfície do eletrodo de trabalho.

#### **4.5. Análise de $\text{Pb}^{2+}$ por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), com MFE depositado *ex situ* e por Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)**

Com o objetivo de confirmar a eficiência da metodologia empregada na avaliação de  $\text{Pb}^{2+}$  procedeu-se a análise de uma amostra de água do mar sintética. O resultado obtido através da técnica de DPASV, com MFE depositado *ex situ*, seguindo os parâmetros indicados na Tabela 3, foi igual a 4,1 nmol L<sup>-1</sup> e refere-se a uma determinação, devido a quantidade limitada de amostra. A análise efetuada com a mesma amostra, utilizando Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), indicou uma concentração de  $3,5 \pm 0,05$  nmol L<sup>-1</sup>. O valor obtido confirmou, portanto, a validação dos parâmetros voltamétricos utilizados.

#### **4.6. Análises de zinco(II)**

Experimento visando a escolha do potencial de pré-concentração foi efetuado, com análises de amostra sintética contendo  $\text{HNO}_3$  pH 2,0 enriquecida com 3,0 nmol L<sup>-1</sup> de  $\text{Zn}^{2+}$ . Os resultados obtidos são apresentados na Figura 20.

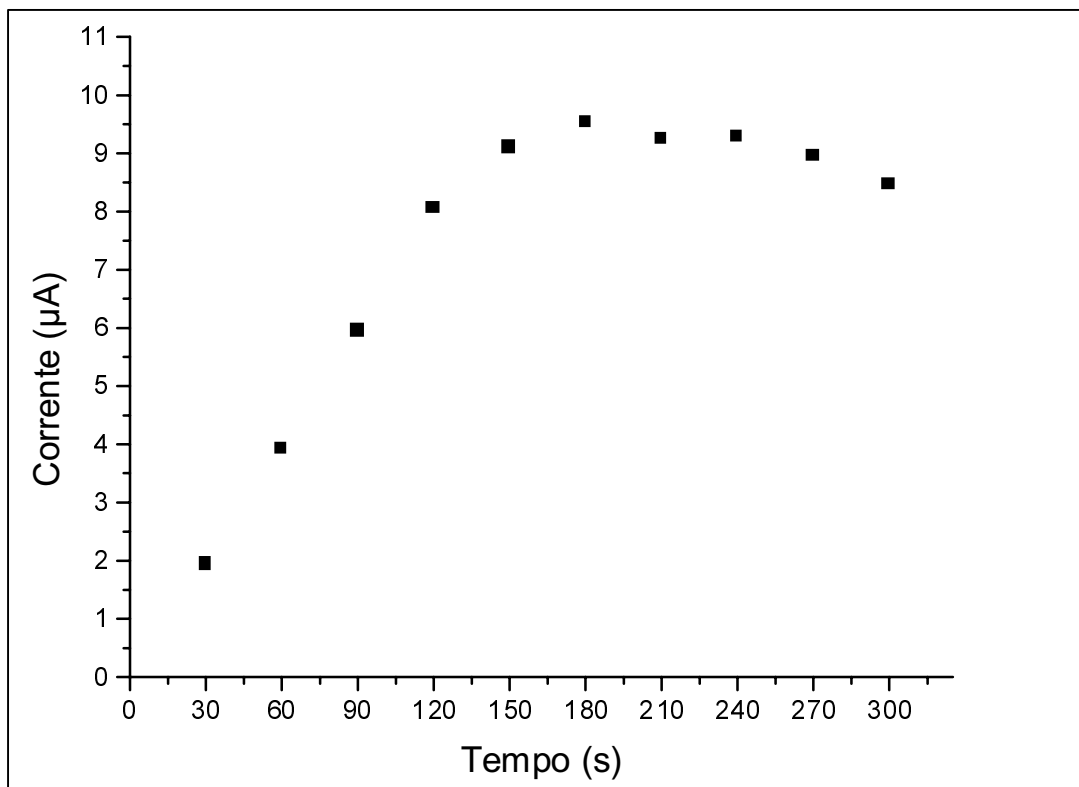


**Figura 20** – Corrente de pico em função do potencial de pré-concentração para amostra de  $\text{HNO}_3$  pH 2,0 enriquecida com  $3,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ . Análises realizadas por DPASV, com MFE depositado *ex situ*. Parâmetros empregados: velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso igual a 50 ms, tempo de pré-concentração de 120 s, tempo de equilíbrio de 5 s e varreduras de potencial no intervalo de  $-1200$  a  $-700 \text{ mV}$ .

O perfil obtido indica uma região com valores de corrente superiores, entre  $-1550$  e  $-1750 \text{ mV}$  e valores mais baixos e praticamente constantes em potenciais na faixa de  $-1300$  a  $-1500 \text{ mV}$ . Portanto, um potencial de aproximadamente  $-1400 \text{ mV}$  pode ser adotado para análises nestas condições, assegurando que a pré-concentração do metal não sofra interferências devido a redução do hidrogênio.

O tempo de pré-concentração foi investigado utilizando-se amostra sintética de  $\text{HNO}_3$  pH 2,0 enriquecida com  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ . Os resultados obtidos são apresentados na Figura 21.





**Figura 21** – Corrente de pico em função do tempo de pré-concentração para amostra de  $\text{HNO}_3$  pH 2,0 enriquecida com  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ . Análises realizadas por DPASV, com MFE depositado *ex situ*. Parâmetros empregados: velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de  $50 \text{ mV}$ , largura do pulso igual a  $50 \text{ ms}$ , potencial de pré-concentração de  $-1400 \text{ mV}$ , tempo de equilíbrio de  $5 \text{ s}$  e varreduras de potencial no intervalo de  $-1200$  a  $-700 \text{ mV}$ .

A partir da curva obtida na figura 21 pode-se verificar uma região linear e com grande sensibilidade, que se estende de 30 a aproximadamente 120 s. A partir daí há uma tendência de estabilização, combinada com pequena diminuição da corrente. Considerando os resultados apresentados e a necessidade de efetuar análises que favoreçam a obtenção de picos bem definidos, sem o risco de desgaste do filme de mercúrio, optou-se por um tempo de 120 s para determinações de zinco(II) através desta metodologia.

#### 4.7. Análises de cádmio(II)

Para melhorar a resolução de sinais sobrepostos devido a interferência de Pb(II) sobre o sinal analítico do cádmio foram programados os procedimentos descritos na seção 3.3.10.

Os resultados de avaliações de  $\text{Cd}^{2+}$ , com análises realizadas pelo método de adição de padrão, são apresentados na Tabela 2. Às amostras selecionadas adicionou-se Pb(II) em grande excesso em relação ao analito. Aplicou-se a razão de  $89_{\text{Pb}}/1_{\text{Cd}}$ , expressa em  $\text{nmol L}^{-1}$  (87).

**Tabela 2** – Avaliação de cádmio em amostras contendo  $89 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $1,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  por DPASV, com MFE depositado *ex situ*. Parâmetros: velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de  $50 \text{ mV}$ , largura do pulso igual a  $50 \text{ ms}$ , potencial e tempo de pré-concentração de  $-1100 \text{ mV}$  e  $120 \text{ s}$ , respectivamente, com varreduras de potencial no intervalo de  $-850$  a  $-50 \text{ mV}$ .

Amostra	Coefficiente de Correlação, R	Coefficiente Linear, A	Coefficiente Angular, B	$[\text{Cd}^{2+}]$ , $\text{nmol L}^{-1}$
$\text{HNO}_3$ pH 2,0	0,9946	0,29	0,17	1,70
$\text{NaCl } 35^0/_{00}$ , pH 2,0	0,9860	0,19	0,13	1,46
Água do Mar	0,9933	0,15	0,12	1,25

Em todos os experimentos realizados constatou-se que durante as adições de padrão ocorria um aumento simultâneo na corrente relativa ao pico do chumbo, com possibilidades de erro nas análises. Considerando-se que o sinal do analito foi praticamente suprimido pelo sinal do íon interferente decidiu-se não aplicar esta metodologia em avaliações posteriores.

#### 4.8. Parâmetros eletroquímicos resultantes das otimizações para análises dos íons de metais cobre, chumbo e zinco

Após as etapas de otimização das metodologias foi possível reunir critérios para a determinação dos íons de metais cobre, chumbo e zinco. Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros selecionados, sendo que os mesmos foram aplicados na validação das técnicas e na avaliação de amostras naturais.

**Tabela 3** – Parâmetros voltamétricos para determinações de metais traço em amostras de água costeira por DPASV e DPACSV: velocidade de varredura igual a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso igual a 50 ms e tempo de equilíbrio de 5 s e 10 s, respectivamente.

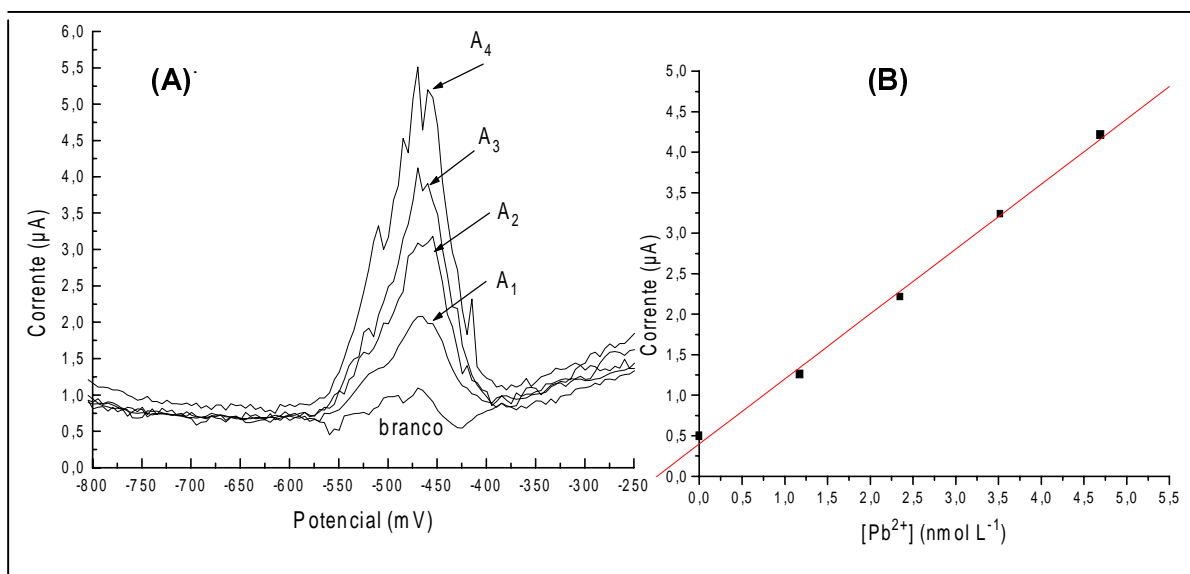
Metal	Eletrodo	Tempo (s)	$E_{pc}$ (mV)	$E_{varr}$ (mV)
Cobre	HMDE <sup>1</sup>	110	-350	-300 a -800
Chumbo	MFE <sup>2</sup>	120	-1100	-850 a -150
Zinco	MFE <sup>2</sup>	120	-1400	-1300 a -850

<sup>1</sup> Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente

<sup>2</sup> Eletrodo de Filme de Mercúrio depositado *ex situ*

#### 4.9. Resultados das determinações dos Limites de Detecção

As determinações dos limites de detecção foram efetuadas de acordo com as especificações da seção 3.4, com o cálculo do desvio padrão de dez leituras do branco, multiplicado por três e dividido pela inclinação da reta resultante da aplicação do método de adição de padrão. Na Figura 22(A e B) estão ilustrados os voltamogramas e a curva analítica resultantes da determinação do limite de detecção de  $\text{Pb}^{2+}$ .



**Figura 22** – (A): Voltamogramas resultantes de adições sucessivas de 10  $\mu\text{L}$  de solução  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de íons  $\text{Pb}^{2+}$  ao branco:  $A_1 = 10$ ;  $A_2 = 20$ ;  $A_3 = 30$  e  $A_4 = 40 \mu\text{L}$ . (B): Equação da reta gerada por regressão linear:  $Y = 0,3964 + 0,8028 X$ . Coeficiente de correlação:  $R = 0,9986$ . Análises realizadas por DPASV, com MFE depositado *ex situ*, de acordo com parâmetros voltamétricos indicados na Tabela 3.

Os limites de detecção, expressos em  $\text{nmol L}^{-1}$ , obtidos para os íons dos metais avaliados, foram os seguintes: 0,25 ( $\text{Pb}^{2+}$ ), 0,50 ( $\text{Zn}^{2+}$ ) e 0,29 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) e encontram-se na faixa de concentração esperada para os metais analisados. No entanto, diferenças podem ser observadas quando são comparados os limites de detecção determinados em diferentes condições experimentais, podendo ser determinadas concentrações da ordem de  $\text{pmol L}^{-1}$  quando se utilizam eletrodos modificados.

#### 4.10. Análise de água do mar costeira certificada

Os resultados de concentração para os metais avaliados são expressos na Tabela 4. Devido a quantidade reduzida de material certificado disponível foram realizadas duas determinações para cada metal, selecionando-se, portanto, o melhor

resultado alcançado em cada uma. As determinações de  $\text{Pb}^{2+}$  foram inviabilizadas tendo em vista a baixa concentração deste metal no material certificado, muito abaixo do limite de detecção da técnica empregada.

**Tabela 4** – Parâmetros voltamétricos e valores de concentração, para as análises de material de referência certificado. Determinações efetuadas por DPASV, com MFE depositado *ex situ* e por DPACSV, com HMDE. Os demais parâmetros voltamétricos foram iguais aos apresentados na Tabela 3.

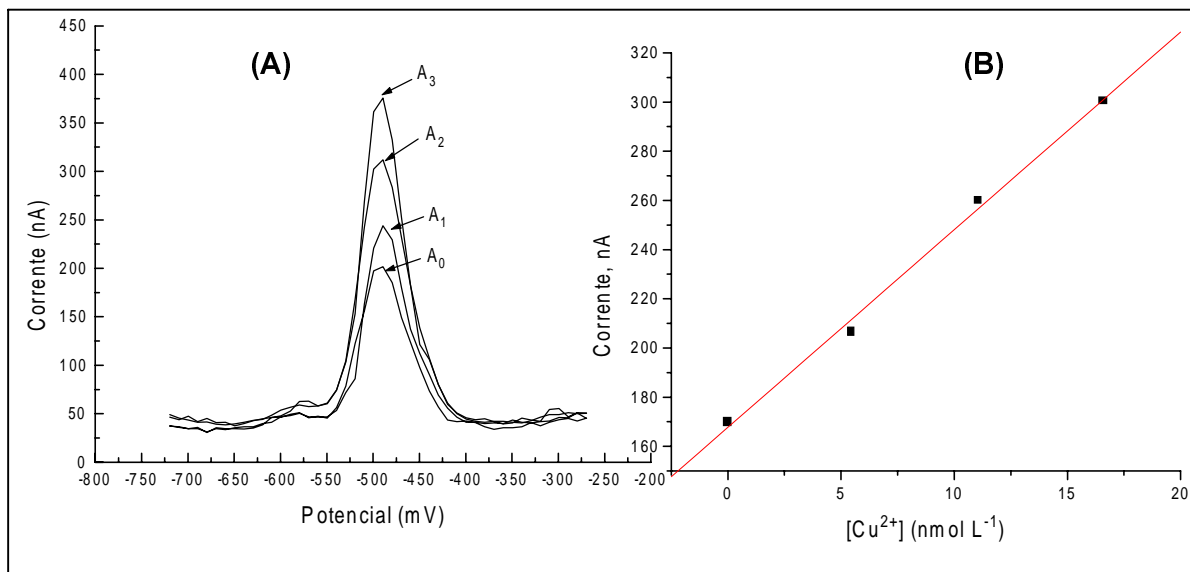
Metal	Pré-concentração		Intervalo de Varredura (mV)	Valor Certificado, nmol L <sup>-1</sup>	Valor obtido, nmol L <sup>-1</sup>
	Tempo (s)	E (mV)			
Chumbo <sup>a</sup>	120	-1100	-800 a -150	$(4,7 \pm 1,7) \times 10^{-2}$	-
Zinco	120	-1400	-1250 a -700	$5,8 \pm 0,9$	5,9
Cobre	110	-350	-350 a -800	$9,3 \pm 0,9$	10,3

<sup>a</sup>Validação através da técnica de enriquecimento e recuperação

De acordo com os resultados expressos na Tabela 4 conclui-se que as concentrações obtidas estão próximas dos valores certificados. Os erros percentuais de 1,7% para  $\text{Zn}^{2+}$  e 11% para  $\text{Cu}^{2+}$  são aceitáveis para determinações em nível de traços.

#### 4.11. Aplicação da técnica de enriquecimento e recuperação

A aplicação da técnica de enriquecimento foi efetuada de acordo com os procedimentos descritos no item 3.5.2. Na figura 23(A e B) são mostrados os voltamogramas e a reta gerada pelo método da adição de padrão, obtidos na recuperação de  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Figura 23** – Enriquecimento e recuperação de cobre(II) em amostra natural. (A): Voltamogramas referentes a adições de 50 µL de solução 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> de padrão sobre a amostra (A<sub>0</sub>): A<sub>1</sub>=50; A<sub>2</sub>=100; A<sub>3</sub>= 150 µL. (B): Equação da reta obtida por regressão linear:  $Y = 167,25 + 8,16X$ . Coeficiente de correlação:  $R=0,9950$ . Análises por DPACSV, seguindo os parâmetros voltamétricos constantes da Tabela 3.

Os resultados alcançados nas análises dos íons de metais chumbo, zinco e cobre são mostrados na Tabela 5, sendo  $[M]_{\text{introduzida}}$  a concentração relativa a quantidade introduzida e  $[M]_{\text{recuperada}}$  a concentração referente a concentração do metal recuperado na amostra.

**Tabela 5** – Resultados dos testes de recuperação para os íons de metais Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> após enriquecimento das amostras. Análises efetuadas por DPASV e DPACSV, utilizando-se os parâmetros definidos na Tabela 3.

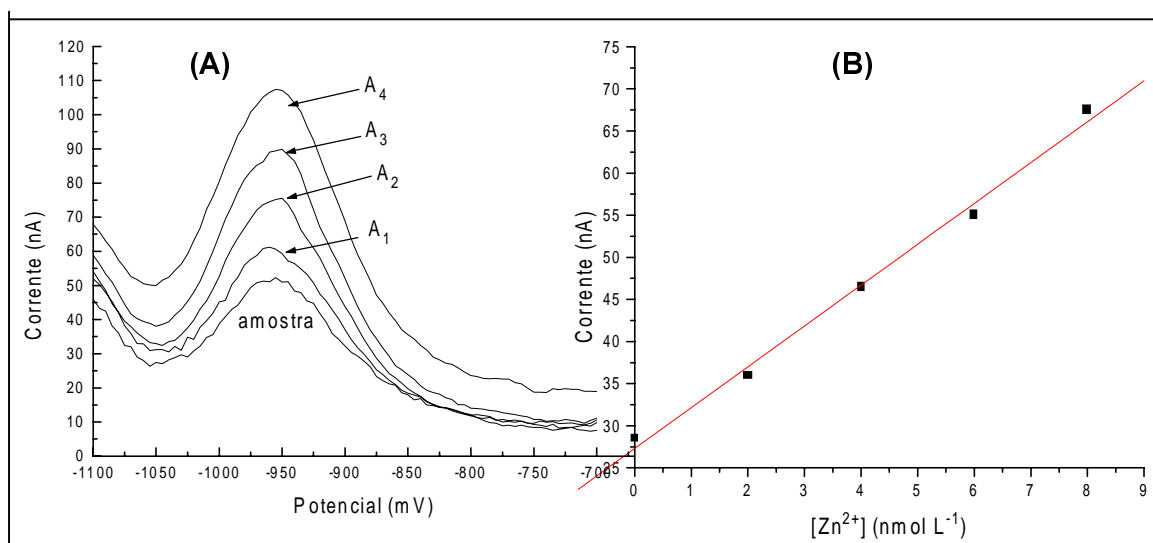
Metal	$[M]_{\text{introduzida}}$ (nmol L <sup>-1</sup> )	$[M]_{\text{recuperada}}$ (nmol L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
Chumbo	5,7	5,4	95 % ± 10
Zinco	2,0	2,2	110 % ± 11
Cobre	11,2	10,6	95 % ± 8

Os resultados obtidos estão de acordo com o esperado considerando-se, também, que a recuperação de elementos traço é normalmente menor que 100%,

devido a prováveis perdas por evaporação, adsorção do analito às paredes dos recipientes e manipulação inadequada dos reagentes.

#### 4.12. Primeira etapa de amostragem: avaliação de $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ em amostras de água da Baía de Babitonga utilizando Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), com Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE)

Os voltamogramas e a curva analítica apresentados na Figura 24(A e B) ilustram uma determinação de  $\text{Zn}^{2+}$  na amostra do ponto 3, da Baía de Babitonga, através do método da adição de padrão.



**Figura 24** – Análise da amostra do ponto 3, Baía de Babitonga. (A): Voltamogramas referentes a adições de 20  $\mu\text{L}$  do padrão  $\text{Zn}^{2+} \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  à amostra:  $A_1=20$ ;  $A_2=40$ ;  $A_3=60$ ;  $A_4=80 \mu\text{L}$ . (B): Equação da reta gerada por regressão linear:  $Y = 27,3 + 4,85X$ . Coeficiente de correlação:  $R=0,9966$ . Análises realizadas por DPASV, com HMDE. Parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura igual a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ; altura do pulso de  $50 \text{ mV}$ ; largura do pulso de  $50 \text{ ms}$ ; tempo de equilíbrio de  $30 \text{ s}$ ; tempo e potencial de pré-concentração de  $300 \text{ s}$  e  $-1200 \text{ mV}$ , respectivamente.

Os resultados das medições encontram-se na Tabela 6. Os valores de concentração representam a média e o desvio padrão referentes a duas determinações sucessivas.

**Tabela 6** – Valores de salinidade e concentração de metal total para coleta realizada em novembro de 1999, na Baía de Babitonga. Análises efetuadas por DPASV, com HMDE. Parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura igual a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio igual a 30 s, tempo de pré-concentração de 300 s. Para a detecção de Pb(II) utilizou-se potencial de pré-concentração de  $-1000 \text{ mV}$ ; para Zn(II),  $-1200 \text{ mV}$ .

Amostra	Salinidade Prática	$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{Total}}, \text{ nmol L}^{-1}$	$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{Total}}, \text{ nmol L}^{-1}$
1	20	$2,8 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,3$
2	21	$2,6 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,4$
3	20	ND <sup>a</sup>	$5,4 \pm 0,1$
4	20	$1,0 \pm 0,1$	ND
5	20	$2,3 \pm 0,1$	ND

<sup>a</sup> Não detectado

As determinações da concentração de metal total revelaram teores relativamente baixos, com exceção do zinco, que esteve mais alto na amostra do ponto 3. Deve-se considerar, também, que a Baía de Babitonga está localizada próximo ao Porto de São Francisco do Sul e cercada por rios que despejam resíduos urbanos e industriais, como é o caso do Rio Cachoeira. Portanto, é um ambiente aquático com características peculiares.



Os parâmetros físico-químicos avaliados (pH e Salinidade) estão de acordo com os previstos para amostras dessa natureza. O pH variou de 7,0 a 7,5 faixa esta que não interfere na solubilização dos metais detectados. Os baixos valores de salinidade, por sua vez, são próprios de ambiente fechado, com grande aporte de águas fluviais e concentração significativa de matéria orgânica dissolvida.

Os parâmetros otimizados poderão auxiliar em futuras avaliações visando acompanhar a distribuição destes metais na água e no sedimento.

#### **4.13. Segunda etapa de amostragem: avaliação de $Pb^{2+}$ em amostras da Baía Sul, por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), com Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) depositado *ex situ***

A coleta na Baía Sul, Ilha de Santa Catarina, foi realizada em janeiro de 2001, com o objetivo de avaliar a concentração de chumbo(II) em águas costeiras, que recebem resíduos urbanos e industriais provenientes das populações adjacentes. Para a escolha do período de amostragem considerou-se o maior fluxo de turistas na temporada de verão, que poderia contribuir para o aumento da contaminação dos ambientes aquáticos em estudo.

As etapas de amostragem e pré-tratamento foram seguidas de acordo com procedimentos descritos na Metodologia. Na Tabela 7, a seguir, estão indicados os pontos de coleta e os resultados de pH, salinidade prática e concentração de metal total dissolvido.

**Tabela 7** – Localização dos pontos e resultados das análises efetuadas em amostras de água da Baía Sul, coletadas em janeiro de 2001. O desvio padrão refere-se a duas determinações de chumbo(II), em  $\text{nmol L}^{-1}$  realizadas por DPASV, com MFE depositado *ex situ*. Foram adotados os parâmetros voltamétricos: velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo e potencial de pré-concentração de 120 s e  $-1000 \text{ mV}$ , respectivamente e tempo de equilíbrio igual a 5 s.

Localização	pH	Salinidade prática	$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOTAL}}$ , $\text{nmol L}^{-1}$
1 - Saída da Ponte P. Ivo Campos	7,9	30	$3,0 \pm 0,7$
2 - Praia da Saudade	8,0	30	$2,8 \pm 0,2$
3 - Praia de Itaguaçu	7,9	30	$5,8 \pm 0,4$
4 - Praia da Praça	8,1	30	$3,4 \pm 0,2$
5 - Ponta de Baixo	8,0	29	$6,0 \pm 0,2$
6 - Saída do Rio Alto Aririú	7,9	25	$5,2 \pm 0,4$
7 - Praia junto à saída do Rio Maruim	8,0	30	$2,8 \pm 0,1$
8 - Saída do Rio Aririú	7,9	30	$3,6 \pm 0,6$
9 - Canal Aeroporto Hercílio Luz	8,0	30	$4,5 \pm 0,6$
10 - Costeira do Pirajubaé	8,0	30	$6,2 \pm 0,2$
11 - Praia do Curtume	8,0	30	$4,6 \pm 0,4$
12 - Praia do José Mendes	8,0	20	$7,7 \pm 0,1$
13 - Clube Veleiros da Ilha	8,0	30	$1,5 \pm 0,2$
14 - Estação Tratamento de Esgotos	8,0	29	$5,0 \pm 0,7$

A análise da Tabela 7 revela que os valores de salinidade prática e de pH estão de acordo com o esperado para águas salinas de ambientes costeiros.

O teor de chumbo total variou de  $1,5$  a  $7,7 \text{ nmol L}^{-1}$ , sendo que os resultados mais significativos foram detectados nas amostras dos pontos 3, 5, 10 e 12, mais próximos de locais impactados, devido a saídas de esgotos e de rios.

Dentre os resíduos urbanos é importante destacar o descarte indevido de pilhas e baterias, nos lixões ou aterros sanitários, que podem contaminar os lençóis freáticos e as águas naturais. A destinação final e os procedimentos de reutilização e reciclagem desses produtos são disciplinados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução nº 257/99 (89).

#### 4.14. Terceira etapa de amostragem: determinação da concentração de $Pb^{2+}$ , $Zn^{2+}$ e $Cu^{2+}$ utilizando Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV) e Voltametria de Redissolução Catódica Adsorptiva de Pulso Diferencial (DPACSV)

Os valores de concentração de metal total obtidos para o conjunto de metais analisados encontram-se na Tabela 8 e expressam a média e o desvio padrão de três determinações consecutivas.

**Tabela 8** – Avaliação da concentração de metal total em amostras de água da Baía Sul. Coleta realizada em janeiro de 2002. Análises por DPASV, com MFE depositado *ex situ* e por DPACSV, com HMDE. Parâmetros indicados na Tabela 3.

Amostra	pH	Salinidade Prática	$[Pb^{2+}]_T$ , nmol L <sup>-1</sup>	$[Zn^{2+}]_T$ , nmol L <sup>-1</sup>	$[Cu^{2+}]_T$ , nmol L <sup>-1</sup>
1	8,2	30	3,3 ± 1,1	2,1 ± 0,1	53 ± 5
2	8,2	30	5,0 ± 1,6	1,5 ± 0,3	67 ± 0,3
3	8,2	29	4,0 ± 0,9	2,3 ± 0,5	58 ± 2
4	8,3	30	5,4 ± 0,4	2,4 ± 0,2	51 ± 3
5	8,3	29	6,5 ± 0,7	1,9 ± 0,3	65 ± 7
6	8,3	29	4,0 ± 0,9	2,0 ± 0,7	22 ± 1
7	8,3	29	2,8 ± 0,8	1,0 ± 0,2	18 ± 4
8	8,3	30	4,2 ± 1,0	1,1 ± 0,4	57 ± 5
9	8,3	29	13 ± 0,2	2,6 ± 0,8	48 ± 4
10	8,3	29	15 ± 1,4	5,4 ± 1,2	54 ± 2
11	8,3	30	5,3 ± 0,2	6,8 ± 0,2	78 ± 1
12	8,4	29	5,7 ± 0,1	2,0 ± 0,3	11 ± 0,3
13	8,3	26	3,8 ± 0,1	1,6 ± 0,1	7,8 ± 0,4
14	8,3	30	4,2 ± 0,6	4,9 ± 0,4	59 ± 6

A análise de um branco de campo precedeu as determinações, sendo obtidos os seguintes resultados, em  $\text{nmol L}^{-1}$ :  $0,6 \pm 0,1$  ( $\text{Pb}^{2+}$ ),  $1,0 \pm 0,05$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ) e  $3,8 \pm 0,2$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ).

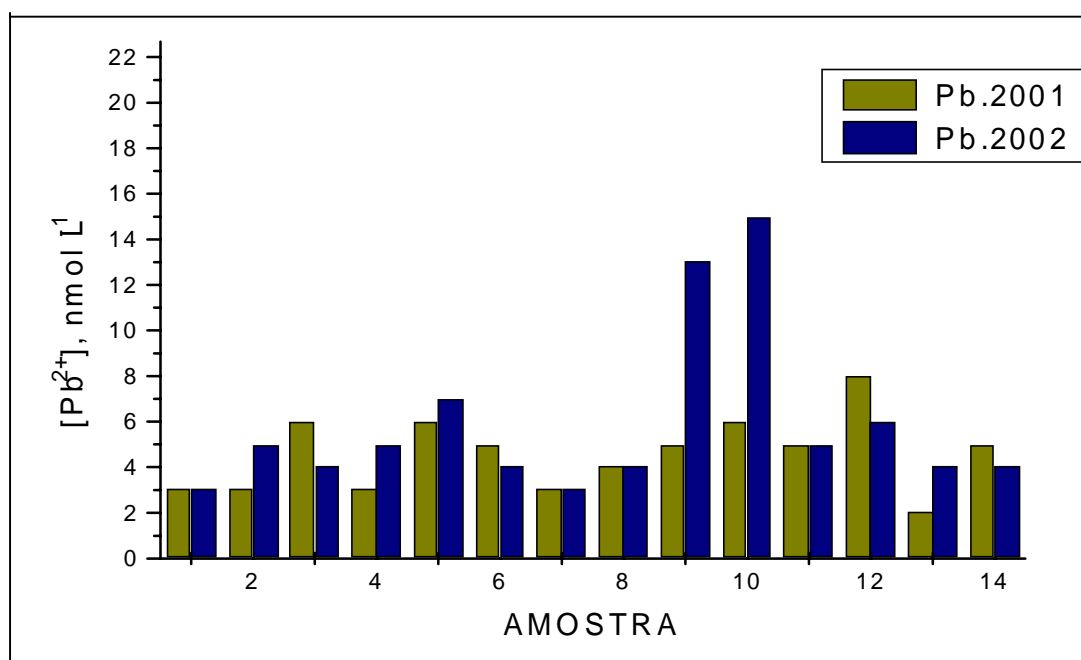
A partir dos resultados apresentadas na Tabela 8 algumas considerações podem ser feitas a respeito das avaliações:

a) As concentrações de metal total para os íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  apresentaram valores relativamente baixos, com exceção da amostra dos pontos 9 e 10, com teores mais altos para chumbo(II). Para  $\text{Cu}^{2+}$ , no entanto, os resultados obtidos evidenciam teores superiores aos dos outros metais, indicando a presença de possíveis fontes poluidoras, com maior aporte deste metal para as águas costeiras analisadas (90).

b) Os teores de metal total detectados podem ser comparados com os obtidos em trabalho semelhante (91) onde foram determinadas as concentrações de diversos metais em alguns pontos da Ilha de Santa Catarina, tais como Praia da Joaquina, Ilha de Ratoes Grande e Ponta do Lessa, este último situado próximo ao Mangue do Itacorubi. A técnica empregada foi a Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). Com relação aos metais cobre e chumbo foram determinados valores de concentração próximos aos obtidos no presente trabalho, com exceção da amostra de Ponta do Lessa, cujo valor máximo é quase quatro vezes maior do que o máximo obtido por AdCSV (amostra do ponto 11 – Praia do Curtume). Para o chumbo, o maior valor determinado pela técnica de ICP-MS foi de aproximadamente  $45 \mu\text{g L}^{-1}$ , ou  $216 \text{ nmol L}^{-1}$ . Quanto ao zinco a avaliação não foi realizada em amostras naturais devido a supressão do sinal provocada pelo sódio.

c) Podem ser mencionados os teores máximos (em  $\text{nmol L}^{-1}$ ) permitidos pelo CONAMA (92), para gestão de águas Classe 5 (águas salinas destinadas a Aqüicultura): 48 ( $\text{Pb}^{2+}$ ), 2576 ( $\text{Zn}^{2+}$ ) e 769 ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Os valores de concentração obtidos para as amostras de água costeira estão abaixo dos limites estabelecidos. No entanto, a legislação não faz referência a requisitos tais como pré-tratamento das amostras e forma físico-química dos metais mencionados.

Adicionalmente, a partir dos resultados obtidos para a concentração de  $\text{Pb}^{2+}$ , na segunda e terceira etapa de amostragem pôde-se estabelecer uma comparação entre os mesmos, conforme ilustrado na Figura 25.



**Figura 25** – Comparação das concentrações de  $\text{Pb}^{2+}$ , de acordo com os resultados das Tabelas 7 e 8. Determinações referentes à segunda e terceira etapas de amostragem (2001 e 2002), com análises realizadas por DPASV, utilizando Eletrodo de Filme de Mercúrio depositado *ex situ*.

Os resultados expressos na Figura 25 indicaram que os teores de íons  $\text{Pb}^{2+}$  obtidos na amostragem realizada em 2002 não diferem significativamente daqueles alcançados em 2001. No entanto, as amostras dos pontos 9 e 10 apresentaram maior concentração de chumbo(II), em relação aos valores detectados em 2001. Esta diferença pode ser atribuída a um maior aporte destes íons nestes pontos, provavelmente devido ao descarte de resíduos de lixões urbanos, contendo produtos tóxicos como pilhas e baterias.

#### 4.15. Especificação de cobre(II)

As técnicas voltamétricas e os parâmetros analíticos otimizados neste trabalho possibilitaram a determinação da concentração de metal total em amostras de água costeira, com limites de detecção baixos, boa reprodutibilidade e rapidez nas análises.

Todavia, não foi determinada a fração lábil para os íons chumbo(II) e zinco(II), devido a interferências provocadas por ligantes orgânicos presentes na água do mar, notadamente para as análises com eletrodo de filme de mercúrio.

A amostra de água de superfície analisada, visando a determinação da concentração de cobre total e das frações inerte e lábil do metal em questão apresentaram os parâmetros pH (8,0) e salinidade prática (32), geralmente esperados para amostras de ambientes costeiros.

Na Tabela 9 são indicados o tipo de amostra e a concentração de metal lábil, complexado a ligantes orgânicos e metal total. O desvio padrão refere-se a três determinações sucessivas para  $\text{Cu}^{2+}_{\text{Lábil}}$  e  $\text{Cu}^{2+}_{\text{Total}}$ .

**Tabela 9** – Avaliação de cobre(II) em amostras sintética e natural. Análises realizadas por DPACSV, seguindo os parâmetros de acordo com a Tabela 3.

AMOSTRA	$\text{Cu}^{2+}_{\text{Lábil}}$ , nmol L <sup>-1</sup>	$\text{Cu}^{2+}_{\text{Inerte}}$ , nmol L <sup>-1</sup>	$\text{Cu}^{2+}_{\text{Total}}$ , nmol L <sup>-1</sup>
AH 8 mgC L <sup>-1</sup>	8,1 ± 2,1	15	23 ± 3
Água do mar costeira	22 ± 2	12	34 ± 2

Os teores expressos na Tabela 9 indicam que para a amostra de água costeira analisada a concentração de cobre lábil, determinada antes da irradiação UV da amostra, representa cerca de 65% da concentração de cobre dissolvido total, evidenciando a disponibilidade do metal neste ambiente. Para a amostra sintética a forma orgânica foi predominante.

Variações no grau de complexação orgânica relatados na literatura são geralmente devido a determinações por diferentes técnicas e não apresentam uma relação direta com a estabilidade dos complexos formados (93).

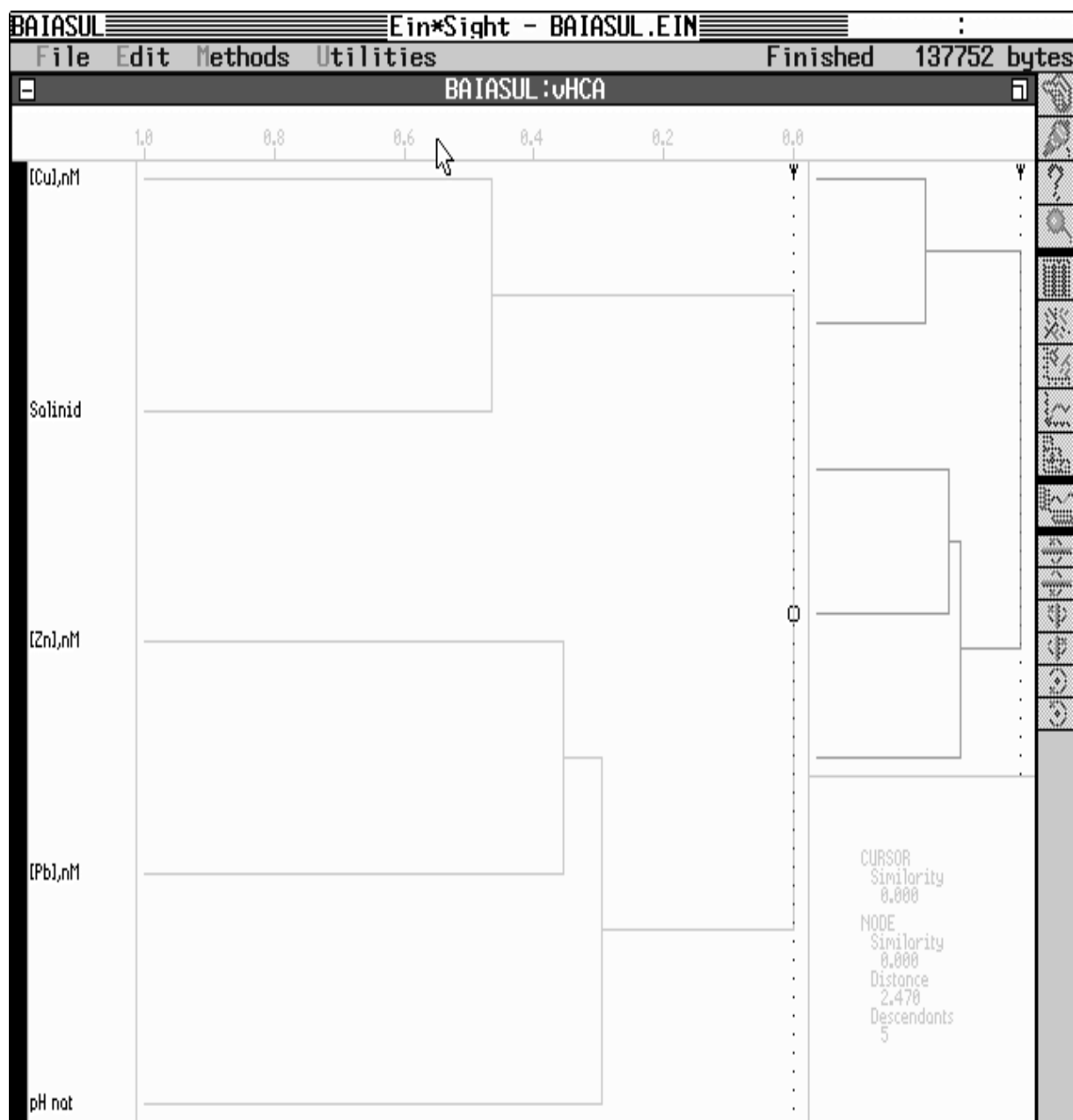
Trabalhos prévios sobre especiação de metais relatam altos percentuais de cobre complexado em amostras de água do mar (93,94), enquanto que análises do teor de cobre em sedimentos (95) revelaram que cerca de 21% de metal avaliado encontra-se nas formas consideradas lábeis.

#### **4.16. Tratamento estatístico aplicado aos resultados obtidos na terceira etapa de amostragem**

Os resultados de concentração expressos na Tabela 8 referem-se a três medições sucessivas para cada metal, em cada amostra analisada. O tratamento estatístico empregado inicialmente foi o cálculo do desvio padrão em relação a média, ficando implícito o erro relativo para cada conjunto de determinações .

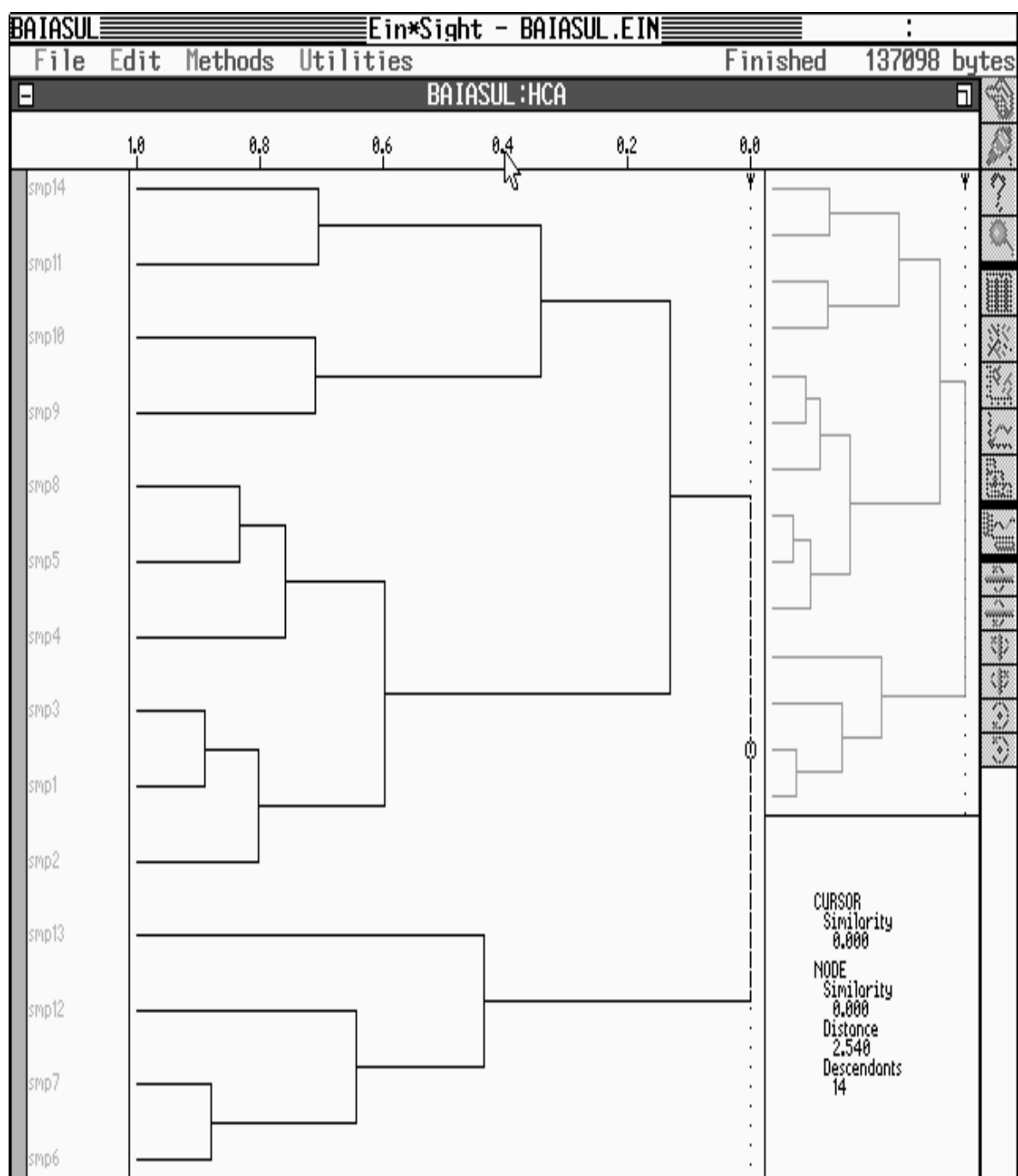
Com o objetivo de melhorar a visualização dos dados da Tabela 8, os mesmos foram agrupados em termos de similaridade. Aplicou-se, portanto, a análise exploratória das variáveis, através da Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA).

Na Figura 26 aparecem dois grandes grupos de amostras, agrupadas em função das variáveis salinidade e concentração de cobre e concentração de zinco(II), chumbo(II) e pH. Na Figura 27 pode-se constatar a presença de três grandes grupos de amostras: as pertencentes aos pontos 9, 10, 11 e 14, que têm como principal característica o alto teor de cobre, chumbo e zinco. As amostras 1, 2, 3, 4, 5 e 8, com menor teor de chumbo e zinco, porém com concentração de cobre um pouco mais baixa e as amostras 6, 7, 12 e 13, que se destacam das demais por serem deficientes em cobre.



**Figura 26** – Aplicação da Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) às amostras de água da Baía Sul: amostras agrupadas de acordo com a salinidade, concentração de cobre, chumbo, zinco e pH.





**Figura 27** – Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA): distribuição das amostras de água da Baía Sul, de acordo com a similaridade das mesmas.

## 5. CONCLUSÕES

O digestor utilizado nas irradiações de amostras sintéticas e naturais teve sua eficiência comprovada através de medidas de intensidade de emissão de fluorescência, com detecção de até  $0,01 \text{ mgC L}^{-1}$ . O tempo de degradação da matéria orgânica depende da concentração de carbono orgânico dissolvido na amostra, sendo comprovado que apenas 30 minutos são suficientes para a digestão de uma solução de ácido húmico (AH) contendo  $4 \text{ mgC L}^{-1}$ .

Os experimentos de otimização das técnicas voltamétricas iniciaram-se com a Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), com Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE). Fatores como falta de reprodutibilidade e interferências prejudicaram as análises e inviabilizaram as determinações de cobre(II) por esta técnica. Adicionalmente, investigações realizadas com a técnica de DPASV, com Eletrodo de Filme de Mercúrio (MFE) depositado *in situ*, utilizando amostras aquosas sintéticas enriquecidas com  $\text{Pb}^{2+}$ , permitiram a seleção da concentração de íons tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ) e  $\text{Hg}^{2+}$  para análises com esta metodologia. No entanto, interferências devido a formação de calomelano ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) e falta de sensibilidade dificultaram as avaliações de  $\text{Pb}^{2+}$  em amostras naturais. Por outro lado, a otimização de parâmetros eletroquímicos por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial (DPASV), com MFE depositado *ex situ*, permitiu a determinação dos parâmetros tempo e potencial de pré-concentração em análises com amostras sintéticas de  $\text{HNO}_3$  a pH 2,0 enriquecidas com íons dos metais chumbo(II) e zinco(II). O filme de mercúrio foi preparado a partir de solução aquosa contendo  $\text{HNO}_3$   $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Hg}^{2+}$   $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . As investigações com esta metodologia produziram resultados satisfatórios, com notável sensibilidade e reprodutibilidade durante as análises. Portanto, optou-se pela utilização do MFE depositado *ex situ* em determinações posteriores.

As análises de cobre(II) foram viabilizadas por Voltametria de Redissolução Catódica Adsorviva de Pulso Diferencial (DPACSV), com Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE). Soluções sintéticas de  $\text{HNO}_3$  e de  $\text{NaCl}$  35‰ foram

avaliadas, com adição do ligante 8-hidroxiquinoleína e solução amoniacal (pH 9,0). Os resultados indicaram a viabilidade da técnica para análises em amostras de águas naturais, inclusive estudos de especiação de cobre.

A partir dos parâmetros voltamétricos obtidos na utilização das técnicas de DPASV e DPACSV foram determinados os limites de detecção e realizada a validação das metodologias. A análise de uma amostra de água de mar costeira certificada (CASS-4) apresentou os seguintes resultados, em  $\text{nmol L}^{-1}$ : 5,9 ( $\text{Zn}^{2+}$ ) e 10,3 ( $\text{Cu}^{2+}$ ), próximos dos valores certificados:  $5,8 \pm 0,9$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ) e  $9,3 \pm 0,9$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ). A baixa concentração de  $\text{Pb}^{2+}$  no material certificado inviabilizou a validação para estes íons sendo aplicada a técnica de enriquecimento e recuperação a uma amostra de água do mar costeira, previamente analisada. Os percentuais de metais total recuperados foram os seguintes:  $95 \pm 10$  ( $\text{Pb}^{2+}$ ),  $110 \pm 11$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ) e  $95 \pm 8$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ), demonstrando boa recuperação e eficiência em análises destes íons de metais em águas naturais.

A utilização de  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  para a limpeza dos recipientes de amostragem indicou que um teor não tão elevado de ácido pode ser adequado, desde que sejam observados cuidados com manuseio de recipientes e de soluções em todas as etapas analíticas. A acidificação e irradiação das amostras permitiram a determinação da concentração de metal total, para os íons dos metais analisados.

As amostras coletadas na Baía de Babitonga apresentaram teores de chumbo(II) e zinco(II) mais baixos do que se previa. Porém, considerou-se que a maré cheia, no dia da coleta, interferiu na concentração das espécies analisadas, devido a um provável efeito de diluição que ocorreu naquele ambiente.

Os parâmetros voltamétricos otimizados foram aplicados na avaliação de quatorze amostras de água costeira, na Baía Sul, Florianópolis. Na segunda etapa apenas foi avaliado o teor de chumbo(II) e, na terceira, foram constatados valores de concentração de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  relativamente baixos, com exceção das amostras dos pontos 9 e 10, com concentrações superiores de  $\text{Pb}^{2+}$ . Para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  os resultados obtidos evidenciaram teores mais elevados em quase todas as amostras, indicando uma provável contaminação. Nas imediações do Ponto 13 há um

ancoradouro para embarcações de pequeno e médio portes, sendo que os barcos geralmente são revestidos por material anti-incrustante, à base de cobre. Ainda com relação aos íons chumbo(II) observou-se valores superiores aos obtidos durante a segunda amostragem, nas amostras dos pontos 9 e 10, sugerindo maior aporte deste poluente nos locais considerados.

O tratamento estatístico, realizado através do cálculo do desvio padrão em relação à média produziu resultados satisfatórios. A análise multivariada, por sua vez, auxiliou na interpretação das variáveis pH, salinidade e concentração de íons metálicos.

A partir dos procedimentos e condições analíticas desenvolvidos neste trabalho surgem novas perspectivas. Na seqüência, deverão ser aprofundados estudos de especiação de metais, uma vez que os parâmetros empregados na avaliação das frações lábil e inerte de cobre(II) mostraram-se adequados em estudos dessa natureza. Desta forma, experimentos com o ligante 8-hidroxiquinoleína, ou outro ligante apropriado, poderão ser desenvolvidos visando a determinação dos demais íons de metais, através de análises por Voltametria de Redissolução Catódica Adsorbtiva.

Finalmente, eletrodos modificados poderão ser utilizados em análises por Voltametria de Redissolução Anódica. Problemas relacionados a interferências da matéria orgânica podem ser minimizados, com obtenção de parâmetros para a determinação das espécies lábeis e inertes de alguns íons de metais em águas naturais.

## 6. REFERÊNCIAS

1. TANG, D. et al. Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston Bay Waters. **Marine Chemistry**, v. 78, p. 29-45, 2002.
2. ZHANG, Y.; AMAKAWA, H.; NOZAKI, Y. Oceanic profiles of dissolved silver: precise measurements in the basins of western North Pacific, Sea of Okhotsk, and the Japan Sea. **Marine Chemistry**, v. 75, p. 151-163, 2001.
3. SAÑUDO-WILHELMY, S.A. et al. Trace metal distributions off the Antarctic Peninsula in the Weddell Sea. **Marine Chemistry**, v. 77, p. 157-170, 2002.
4. LEAL, M.F.C. et al. Copper-induced release of complexing ligands similar to thiols by *Emiliana huxleyi* in seawater cultures. **Limnology Oceanography**, v. 44, n. 7, p. 1750-1762, 1999.
5. VASCONCELOS, M.T.S.D.; LEAL, M.F.C. van den BERG, C.M.G. Influence of the nature of the exudates released by different marine algae on the growth, trace metal uptake and exudation of *Emiliana huxleyi* in natural seawater. **Marine Chemistry**, v. 77, p. 187-210, 2002.
6. PERIN, G. et al. A five-year study on the heavy-metal pollution of Guanabara Bay Sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation. **Water Research**, v. 31, n. 12, p. 3017-3028, 1997.
7. II WORKSHOP REGIONAL SUL SOBRE O MAR, 1998, Florianópolis, SC. **Repensando o Mar para o Século XXI**. Pró-Reitoria de Cultura e Extensão, Universidade Federal de Santa Catarina.
8. GIODA, A. Determinação qualitativa e quantitativa dos poluentes do Rio Cachoeira. **Revista Univille**, v. 4, n.1, p. 19-26, 1999.
9. CURTIUS, A.J. et al. Avaliando a contaminação por elementos traço em atividades de maricultura. Resultados parciais de um estudo de caso realizado na Ilha de Santa Catarina, Brasil. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 44-52, 2003.

10. ORNELLA, A. et al. Spatial and seasonal variations of major, minor and trace elements in Antarctic seawater. Chemometric investigation of variable and site correlations. **Advances in Environmental Research**, v. 6, p. 29-43, 2001.
11. FLORENCE, T.M. Development of physico-chemical speciation procedures to investigate the toxicity of copper, lead, cadmium and zinc towards aquatic biota. **Anal. Chim. Acta**, v. 141, p. 73-94, 1982.
12. BRULAND, K. W. et al. Intercomparison of voltammetric techniques to determine the chemical speciation of dissolved copper in a coastal seawater sample. **Anal. Chim. Acta**, v. 405, p. 99-113, 2000.
13. TURNER, A. Trace-metal partitioning in estuaries: importance of salinity and particle concentration. **Marine Chemistry**, v. 54, p. 27-39, 1996.
14. ZAKRZEWSKI, S.F. **Principles of environmental toxicology: water and land pollution**. USA: ACS Professional Reference Book, 1991.
15. YANG, H.; ROSE, N.L.; BATTARBEE, R.W. Distribution of some trace metals in Lochnagar, a Scottish mountain lake ecosystem and its catchment. **The Science of the Total Environment**, v. 255, p. 197-208, 2002.
16. KAHLE, J.; ZAUKE, G.P. Bioaccumulation of trace metals in the calanoid copepod *Metridia gerlachei* from the Weddell Sea (Antarctica). **The Science of the Total Environment**, v. 295, p. 1-16, 2002.
17. BLACKMORE, G.; MORTON, B. The interpretation of body metal concentrations in neogastropods from Hong Kong. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 11, p. 1161-1168, 2001.
18. FLORENCE, T.M.; BATLEY, G.E. Chemical Speciation in Natural Waters. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 3, n. 9, p. 219-296, 1980.
19. HELMERS, E. Speciation of cadmium in seawater – a direct voltammetric approach. **Fresenius J. Anal. Chem**, v. 350, p. 62-67, 1994.

20. VASCONCELOS, M.T.S.D.; LEAL, M.F.C. Speciation of Cu, Pb, Cd and Hg in waters of the Oporto coast in Portugal, using pre-concentration in a Chelamine resin column. **Anal. Chim. Acta**, v. 333, p. 97-105, 1996.
21. WILLIAMS, D.R. Chemical speciation contributing to research knowledge and everyday life. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 185-186, p. 177-178, 1999.
22. VASCONCELOS, M.T.S.D.; AZENHA, M.A.O. Additional evidence of the operational character of the lability of complexes of copper(II) with simple organic ligands. **Anal. Chim. Acta**, v. 333, p. 97-105, 1996.
23. COLOMBO, C.; van den BERG, C.M.G. Simultaneous determination of several trace metals in seawater using cathodic stripping voltammetry with mixed ligands. **Anal. Chim. Acta**, 337, p. 29-40, 1997.
24. CLESCERI, L.S. et al. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. USA: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation; United Book Press Inc., 1998.
25. GASPARON, M. Trace metal in water samples: minimising contamination during sampling and storage. **Environmental Geology**, v. 36, n. 3-4, p. 207-214, 1998.
26. SEKALY, A.L.R. et al. Stability of dissolved metals in environmental aqueous samples: Rideau River surface water, rain and snow. **Anal. Chim. Acta**, v. 402, p. 223-231, 1999.
27. CAMPOS, M.L.A.M.; BENDO, A.; VIEL, F.C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 808-813, 2002.
28. YOKOI, K. et al. Effective UV photolytic decomposition of organic compounds with a low-pressure mercury lamp as pretreatment for voltammetric analysis of trace metals. **Fresenius J. anal. Chem**, v. 352, p. 547-549, 1995.
29. ACHTERBERG, E.P.; van den BERG, C.M.G. In line ultraviolet-digestion of natural water samples for trace metal determination using an automated voltammetric system. **Anal. Chim. Acta**, v. 291, p. 213-232, 1994.

30. MARTIN-GOLDBERG, M.; SHUMAN, M.S. Photo-oxidation of dissolved organic matter for trace metal analysis. **Chem. Speciation Bio.**, v. 1, n. 1, p. 19-23, 1989.
31. DE SOUZA SIERRA, M.M. et al. Utilização da espectroscopia de fluorescência no estudo da matéria orgânica dissolvida nas águas naturais: evolução e perspectivas. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 294-301, 1996.
32. OBERNOSTERER, I.; REITNER, B.; HERNDL, G.J. Contrasting effects of solar radiation on dissolved organic matter and its bioavailability to marine bacterioplankton. **Limnol. Oceanogr.**, v. 447, p. 1645-1654, 1999.
33. FLORIAN, D. ; KNAPP, G. High-temperature, microwave-assisted UV digestion: a promising sample preparation technique for trace element analysis. **Anal. Chem.**, v. 73, p. 1515-1520, 2001.
34. SAWYER, D.T.; SOBKOVIK, A.; ROBERTS, J.J.L. **Electrochemistry for Chemists**. USA: John Wiley & Sons Inc., 1995.
35. WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. USA: VHC Publishers Inc., 1994.
36. KISSINGER, P.T.; HEINEMAN, W.R. **Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry**. USA: Marcel Dekker, Inc., 1996.
37. LEE, J.-D.; L.-O; J.-M. Preconcentration of trace metals in sea water matrix for differential pulse anodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 287, p. 259-266, 1994.
38. SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F. James. **Analytical Chemistry: An Introduction**. USA: Library of Congress Catalog Card Number, 1999.
39. LANGE, B.; van den BERG, C.M.G. Determination of selenium by cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 418, p. 33-42, 2000.



40. FISCHER, E; van den BERG, C.M.G. Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury film electrode and thiocyanate. **Anal. Chim. Acta**, v. 385, p. 273-280, 1999.
41. WU, H.P. Nature and stability of mercury thin films on glassy carbon electrodes under fast-scan anodic stripping voltammetry. **Anal. Chem.**, v. 66, p. 3151-3157, 1994.
42. CARRA, R.G.-M.; SÁNCHEZ-M.A.; ZIRINO, A. A "hybrid" mercury film electrode for the voltammetric analysis for copper and lead in acidified seawater and other media. **Anal. Chem.**, v. 67, n. 24, p. 4484-4486, 1995.
43. KOSELKA, P.B.; BRULAND, K.W. Chemical speciation of dissolved Cu, Zn, Cd, Pb in Narragansett Bay, Rhode Island. **Marine Chemistry**, v. 60, p. 267-282, 1998.
44. WELLS, M. L.; KOZELKA, P.B.; BRULAND, K.W. The complexation of 'dissolved' Cu, Zn, Cd and Pb by soluble and colloidal organic matter in Narragansett Bay, RI. **Marine Chemistry**, v. 62, p. 203-217, 1998.
45. JIN, L; GOGAN, N.J. Copper complexing capacities of freshwaters by adsorptive cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 412, p. 77-88, 2000.
46. FISCHER, E.; van den BERG, C.M.G. Determination of lead complexation in lake water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition. **Anal. Chim. Acta**, v. 432, p. 11-20, 2001.
47. NOLAN, M.A.; KOUNAVES, S.P. Effects of chloride ion concentration on mercury(I) chloride formation during *ex situ* and *in situ* mercury deposition with selected electrode substrates and electrolytes. **Anal. Chem.**, v. 71, p. 1176-1182, 1999.
48. NOLAN, M.A.; KOUNAVES, S.P. The source of the anomalous cathodic peak during ASV with *in situ* mercury film formation in chloride solutions. **Electroanalyses**, v. 12, n. 2, p. 96-99, 2000.
49. JAGNER, D.; SAHLIN, E.; RENMAN, L. Apparent formation of an oxidant by electrochemical reduction in the mercury (0,I,II) chloride system. **Anal. Chem.**, v. 66, p. 1616-1622, 1996.

50. SHUMAN, M.S.; Jr., WOODWARD, G.P. Intermetallic compound formation between copper and zinc in mercury and its effects on anodic stripping voltammetry. **Anal. Chem.**, v. 48, n. 13, p. 1979-1983, 1976.
51. ALEIXO, L.M.; SITTON, M.; RIBEIRO, F.A.L. Estudo polarográfico sobre a determinação de Fe(III) utilizando-se a técnica da polarografia de pulso diferencial. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 790-794, 2001.
52. LAU, O.-W.; CHENG, O.-M. Determination of zinc in environmental samples by anodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 376, p. 197-207, 1998.
53. SVINTSOVA, L.D.; CHERNYSHOVA, N.N. Electrochemical sample preparation for the determination of Cd, Pb, and Cu in the presence of surfactants by stripping voltammetry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 52, n. 9, p. 831-836, 1997.
54. PETROVIC, S.C.; DEWALD, H.D. Square-wave anodic stripping voltammetry of zinc(II) as method for probing instabilities at a glassy carbon mercury film microelectrode. **Anal. Chim. Acta**, v. 357, p. 33-39, 1997.
55. BRAININA, K.Z.; IVANOVA, A.V.; MALAKHOVA, N.A. Disposable thick film modified graphite electrodes for stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 349, p. 85-91, 1997.
56. LU, T.-H.; YANG, H.-Y.; SUN, I.W. Square-wave anodic stripping voltammetric determination of thallium(I) at a Nafion mercury film modified electrode. **Talanta**, v. 49, p. 59-68, 1999.
57. ZEN, J.-M.; HUANG, S.-Y. Square-wave voltammetric determination of lead(II) with a Nafion/2,2-bipyridyl mercury film electrode. **Anal. Chim. Acta**, v. 296, p. 77-86, 1994.
58. CAPELO, S.; MOTA, A.M.; GONÇALVES, M.L.S. Complexation of lead with humic matter by stripping voltammetry. Prevention of adsorption on nafion-coated mercury film electrode. **Electroanalysis**, v. 7, n. 6, p. 563-568, 1995.
59. LU, T.-H.; HUANG, J.-F.; SUN, I.-W. Perfluorinated anion-exchange polymer mercury film electrode for anodic stripping voltammetric determination of zinc(II): effect of model organic compounds. **Anal. Chim. Acta**, v. 454, p. 93-100, 2002.

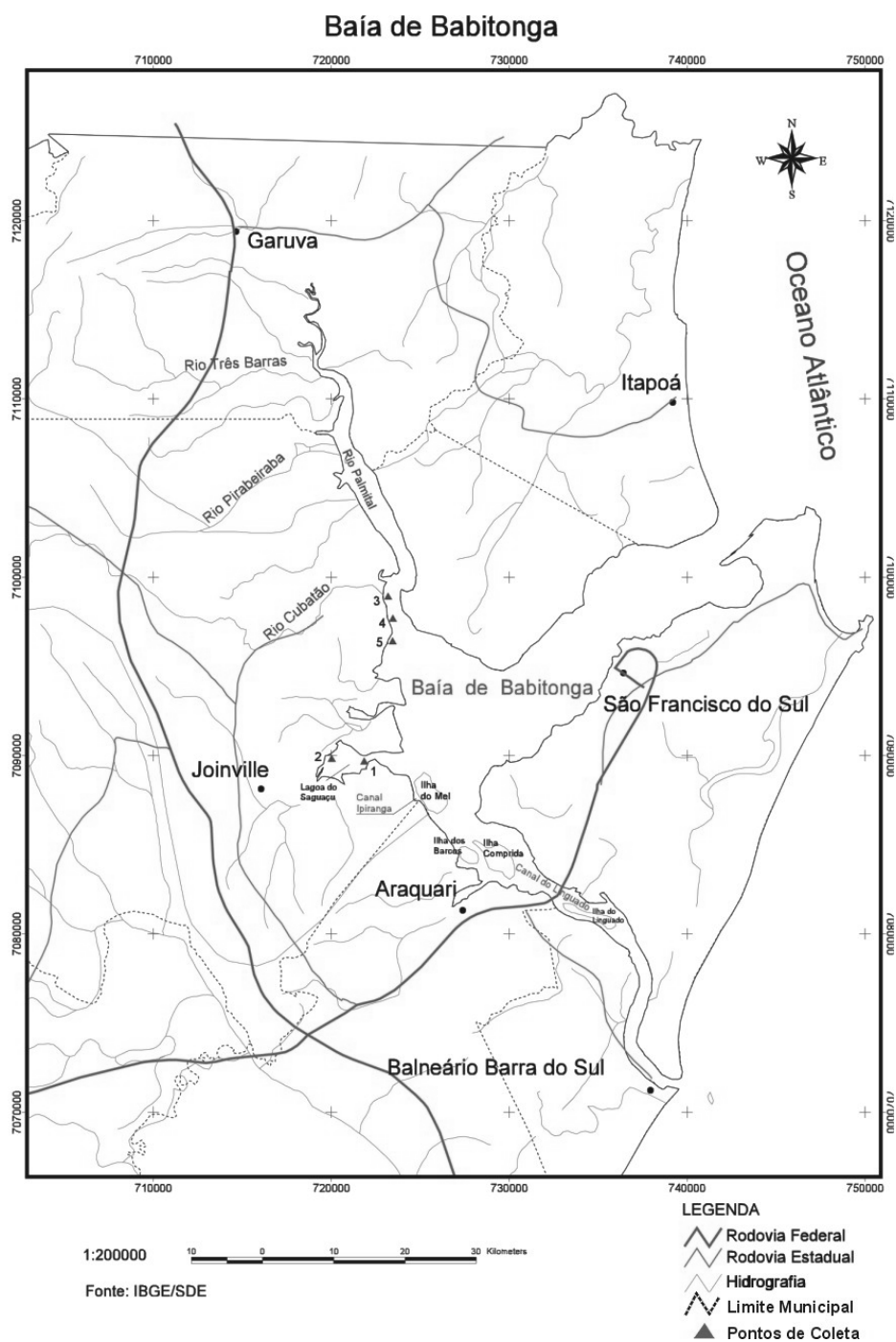
60. FUNGARO, D.A; BRETT, C.M.A. Eletrodos modificados com polímeros perfluorados e sulfonados aplicados em análises ambientais. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 805-811, 2000.
61. BONFIL, Y.; EISNER-KIROWA, E. Determination of nanomolar concentrations of lead and cadmium by anodic-stripping voltammetry at the silver electrode. **Anal. Chim. Acta**, v. 457, p. 285-296, 2002.
62. PINILLA, J.M.; HERNÁNDEZ, L.; CONESA, A.J. Determination of mercury by open circuit adsorption stripping voltammetry on a platinum disk electrode. **Anal. Chim. Acta**, v. 319, p. 25-30, 1996.
63. DANIELE, S.; BALDO, M.A; BRAGATO, C. *In situ* monitoring of electroactive species by using voltammetry at microelectrodes. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 13, n. 4, p. 425-432, 2002.
64. NIMMO, M.; FONES, G.; Application of adsorptive cathodic stripping voltammetry for the determination of Cu, Cd, Ni and Co in atmospheric samples. **Anal. Chim. Acta**, v. 291, p. 321-328, 1994.
65. AGÜÍ, L. et al. Voltammetric determination of chloramphenicol in milk at electrochemically activated carbon fibre microelectrodes. **Anal. Chim. Acta**, v. 461, p. 65-73, 2002.
66. NEDELTCHEVA, T.; COSTADINNOVA, L.; ATHANASSOVA, M. Study of cathodic stripping of copper in hydrochloric acid medium. Simultaneous determination of cadmium, lead and copper by combined anodic and cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 291, p. 75-80, 1994.
67. ZHANG, Z.-Q. et al. Simultaneous determination of copper, nickel, lead, cobalt and cadmium by adsorptive voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 272, p. 227-232, 1993.
68. ENSAFI, A.A.; KHAYAMIAN, T.; ATABATI, M. Simultaneous voltammetric determination of molybdenum and copper by adsorption cathodic differential pulse stripping method using a principal component artificial neural network. **Talanta**, v. 57, p. 785-793, 2002.

69. POTIN-GAUTIER, M.; SÉBY, F.; ASTRUC, M. Interference of humic substances on the speciation analysis of inorganic selenium in waters and soils by DPCSV. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 351, p. 443-448, 1995.
70. ELLEOUET, C; QUENTEL, F. MADEC, C. Determination of inorganic and organic selenium species in natural waters by cathodic stripping voltammetry. **Water Research**, v. 30, n. 4, p. 909-914, 1996.
71. SÉBY, F. et al. Optimization of the differential pulse cathodic stripping voltammetry analytical method for the speciation of inorganic selenium. **Analisis**, v. 23, p. 510-515, 1995.
72. MANAHAN, S.E. **Environmental chemistry**. USA: CRC Press, Inc., 1994.
73. FROST, H.L.; Jr. KETCHUM, L.H. Trace metal concentration in durum wheat from application of sewage sludge and commercial fertilizer. **Advances in Environmental Research**, v. 4, p. 347-355, 2000.
74. HAUSLER, D. Trace element analysis of organic solutions using inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Spectrochimica Acta**, v. 42B, n. 1/2, p. 63-73, 1987.
75. MIZUIKE, A. **Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis**. Germany: Springer-Verlag Berlin, 1983.
76. LEITE, F. **Validação em análise Química**. São Paulo: Editora Átomo, 1998.
77. SALDANHA, T.C.B.; ARAÚJO, M.C.U. Análise multicomponente simultânea por espectrofotometria de absorção molecular UV-VIS. **Química Nova**, v. 22, n. 6, p. 847-853, 1999).
78. FERREIRA, M.M.C. et al. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.
79. HERRERO, A.; ORTIZ, M.C. Multivariate calibration transfer applied to the routine polarographic determination of copper, lead, cadmium and zinc. **Anal. Chim. Acta**, v. 348, p. 51-59, 1997.

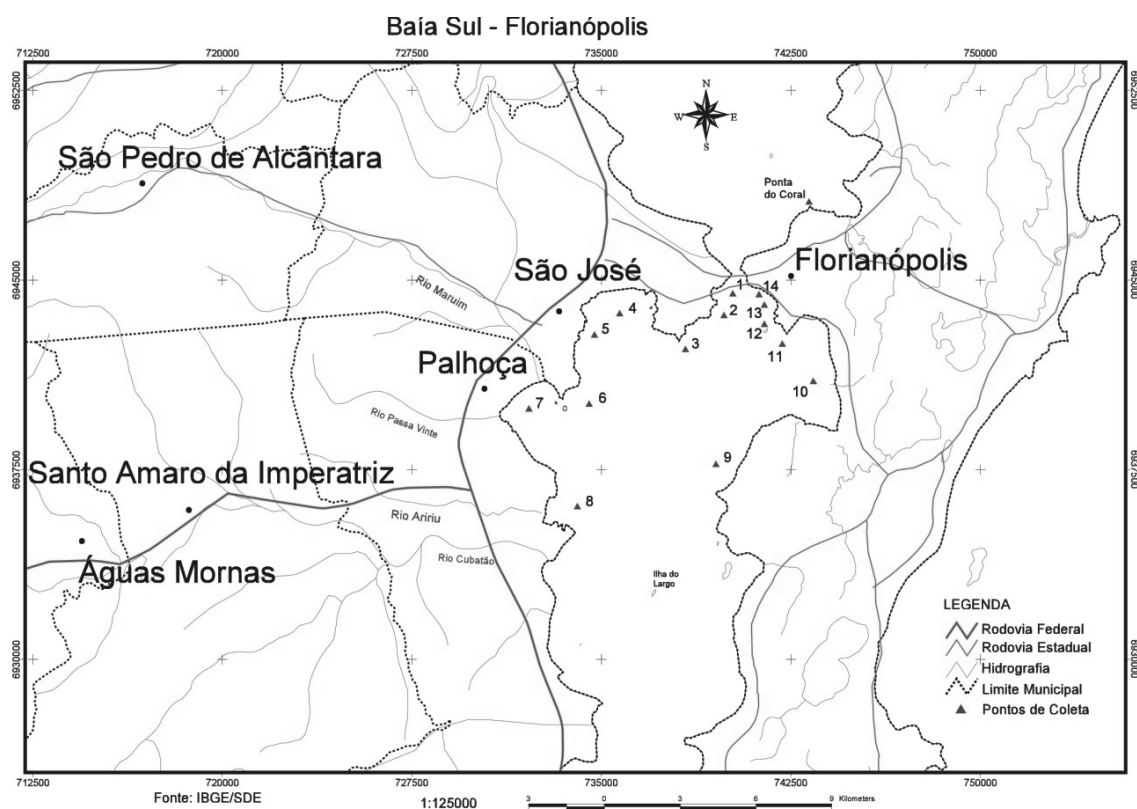
80. DE SENA, M.M. et al. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 547-556, 2000.
81. YABE, M.J.S.; OLIVEIRA, E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 551-556, 1998.
82. BEEBE, K.R.; J-PELL, R.; SEASHOLTZ, M.B. **Chemometrics**: A Practical Guide. USA : Wiley – Interscience Publication, p. 348, 1998.
83. CAMPOS, M.L.A.M. et al. Construção e otimização de um reator de baixo custo para a fotodegradação da matéria orgânica em águas naturais e sua aplicação no estudo da especiação do cobre por voltametria. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 257-261, 2001.
84. van den BERG, C.M.G. Determination of copper, cadmium and lead in seawater by cathodic stripping voltammetry of complexes with 8-hydroxyquinoline. **J. Electroanal. Chem.**, v. 215, p. 111-121, 1986.
85. POWELL, H. K.J.; FLORENCE, M.T. Effect of mercury(II) on metal complex labilities determined by direct-current anodic stripping voltammetry on a thin mercury film electrode. **Anal. Chim. Acta**, v. 228, p. 327-331, 1990.
86. DONAT, J.R.; LAO, K.A.; BRULAND, K.W. Speciation of dissolved copper and nickel in South San Francisco Bay: a multi-method approach. **Anal. Chim. Acta**, v. 284, p. 547-571, 1994.
87. LOCATELLI, C.; TORSI, G. Voltammetric trace metal determinations by cathodic and anodic stripping voltammetry in environmental matrices in the presence of mutual interference. **Journal of Electroanal. Chem.**, v. 509, p. 80-89, 2001.
88. CAMPOS, M.L.A.M.; van den BERG, C.M.G. Determination of copper complexation in sea water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldoxime. **Anal. Chim. Acta**, v. 284, p. 481-496, 1994.
89. BOCCHI, N.; FERRACIN, L.C.; BIAGGIO, S.R. Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. **Química Nova na Escola**, n. 11, p. 3-9, 2000.

90. COTTÉ-K., M.-H. et al. Sources of Cd, Cu, Ni and Zn in Portuguese coastal waters. **Marine Chemistry**, v. 71, p. 199-214, 2000.
91. POZEBON, D. **Uso da Vaporização Eletrotérmica para a Introdução de Amostras no ICP-MS**. 1998. 165 p. Tese de Doutorado, Área de Concentração: Química Analítica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.
92. BRASIL. Decreto-lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, inserindo a Resolução nº 20, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, de 18 de junho de 1986. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Poder Executivo. Brasília, DF
93. van den BERG, C.M.G.; DONAT, J.R. Determination and data evaluation of copper complexation by organic ligands in sea water using cathodic stripping voltammetry at varying detection windows. **Anal. Chim. Acta**, v. 257, p. 281-291, 1992.
94. ACHTERBERG, E.P.; BRAUNGARDT, C. Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and *in-situ* measurements of trace metal distributions in marine waters. **Anal. Chim. Acta**, v. 400, p. 381-397, 1999.
95. LIMA, M.C. et al. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 734-742, 2001.

## 7. ANEXOS



**Anexo 1** – Mapa com pontos de amostragem localizados na Baía de Babitonga.



**Anexo 2 – Mapa com pontos de amostragem localizados na Baía Sul, Ilha de Santa Catarina.**